

Q.7



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION
PCT

EXPEDIENTE N°

06-47994

TITULO: EL USO DE UNA FUENTE DE CROMO
CON UN CATALIZADOR PRECIPITADO EN UNA
REACCION DE FISCHER-TROPSCH

CLASIFICACION INTERNACIONAL: _____

SOLICITANTE: SASOL TECHNOLOGY (PTY)
LIMITED

DOMICILIO: SUDAFRICA

APODERADO: DARIO CARDENAS NAVAS

BOGOTÁ, D.C. _____

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-047994-00000-0000
Fec: 2005-05-19 13:58:30 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tm. 11 PATENTEYII
Eve: 379 FASENACIONALII
Act 411 PROPRIETACION Folios: 75

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

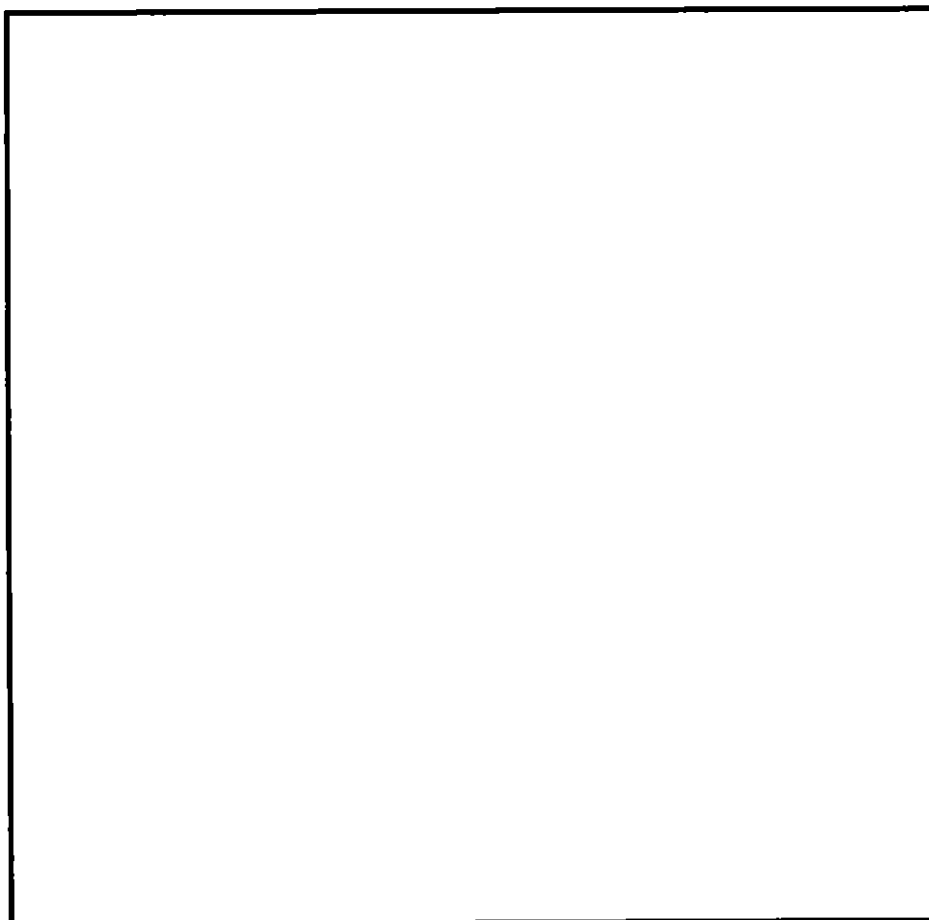
① SOLICITUD DE: ☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo I ☒ Capítulo II			
② SOLICITANTE (71)	Nombre: SASOL TECHNOLOGY (PTY) LIMITED Dirección: 1 Sturdee Avenue, Rosebank 2196, Johannesburg, Sudáfrica Nacionalidad o Domicilio: SUDAFRICA Lugar de Constitución: SUDAFRICA Teléfono: 3123600 Fax: 3122410 E-mail: general@cardenasycardenas.com	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☒ Cual _____ Número _____	
③ REPRESENTANTE APODERADO	Nombre: DARIO CARDENAS NAVAS Dirección: Carrera 7 No 71-52 Torre B Piso 9 Teléfono: 3123600 Fax: 3122410 E-Mail: general@cardenasycardenas.com	IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ No 17.066.629 TP 1.250	
④ INVENTOR(ES) (72)	Nombre: 1. Tracy Carolyn Bromfield 2. Rentia Visagie Dirección: 1. 2 Melrose Place, Cnr. Delius and Chopin Street SW5, 1911 Vanderbijlpark, Sudafrica 2. 23 Donkin Street, 9570 Sasolburg, Sudafrica Nacionalidad o Domicilio: 1. SUDAFRICA 2. SUDAFRICA		
⑤ PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/IB2004/052471</u> Fecha <u>Noviembre 18, 2004</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2005/049765 A1</u> Fecha <u>Junio 2, 2005</u>			
⑥ Título(54): EL USO DE UNA FUENTE DE CROMO CON UN CATALIZADOR PRECIPITADO EN UNA REACCION DE FISCHER-TROPSCH			
⑦ Clasificación Internacional (51):			
⑧ Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>SUDAFRICA</u>	(32) Fecha <u>Noviembre 20, 2003</u>	(31) N° de Solicitud <u>2003/9038</u>
⑨ Comprobante de Pago No.: <u>06 - 36,274</u> Fecha <u>Mayo 15, 2006</u>			

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud Internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☒ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredita la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud Internacional.
- ☐ Otros.

11 FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la Concesión de la patente,

NOMBRE: DARIO CARDENAS NAVAS

FIRMA:

C.C. 17.066.629 BTA TP. 1.250 C.S.J.

Handwritten initials

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud: (30) (31) No. 32 Fecha (33) País Prioridad Prioridad 2003/9038 20/11/03 SUDAFRICA		(51) Int Cl: (71) Solicitante(s) SASOL TECHNOLOGY (PTY) LIMITED (72) Inventor(es) 1. Tracy Carolyn Bromfield 2. Rantia Visagie (74) Apoderado: DARIO CARDENAS NAVAS	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: No. de solicitud PCT/IB2004/052471		(87) Publicación Internacional Fecha: 02/06/05 N° publicación: WO 2005/049785 A1	
(54) Título: EL USO DE UNA FUENTE DE CROMO CON UN CATALIZADOR PRECIPITADO EN UNA RECCION DE FISCHER-TROPSCH			

Resumen:

De acuerdo con la presente invención se proporciona el uso de una fuente de cromo en combinación con un catalizador de hierro precipitado en un proceso Fischer-Tropsch a alta temperatura para convertir CO e H₂ en hidrocarburos y oxigenados posibles de estos. En el proceso el CO y el H₂ se ponen en contacto con una fuente de cromo en combinación con un catalizador de hierro precipitado en una reacción de Fischer-Tropsch a alta temperatura. La invención también se refiere al uso de una fuente de cromo en la preparación de un catalizador de hierro precipitado para uso en un proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura y un catalizador de hierro precipitado adecuado para uso en el proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura el cual contiene una fuente de cromo.

4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-047984- 00000-0000
Fee: 2006-05-19 13:56:30 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEIYI
Eve: 379 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folio: 75

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 36,274
FECHA : MAYO 15 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PBO	Vr. PAGO
CARDENAS Y CARDENAS P.I. CONSIGNACION		BANCO POPULAR	050-00110-6	48485036	15/05/2006	3,470,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
	TOTAL :	463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE :



CARDENAS & CARDENAS

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

RECIBO

4

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
2 June 2005 (02.06.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/049765 A1

- (51) International Patent Classification: C10G 2/00, (74) Agent: D M KISCH INC; P O Box 781218, 2146 SAND-
C07C 1/04, B01J 23/652, 37/03 TON (ZA).
- (21) International Application Number: PCT/IB2004/053471
- (22) International Filing Date: 18 November 2004 (18.11.2004)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Date: 2003/9038 20 November 2003 (20.11.2003) ZA
- (71) Applicant (for all designated States except US): SASOL TECHNOLOGY (PTY) LIMITED [ZA/ZA]; 1 Saurdoe Avenue, Rosebank, 2196 Johannesburg (ZA).
- (72) Inventor; and
- (73) Inventor/Applicants (for US only): BROMFIELD, Tracy Carolyn [ZA/ZA]; 2 Melrose Place, Cnr. Delius and Chopin Streets SW5, 1911 Vanderbijlpark (ZA). VISAGIE, Renita [ZA/ZA]; 23 Donkin Street, 9570 Sasolburg (ZA).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: THE USE OF A SOURCE OF CHROMIUM WITH A PRECIPITATED CATALYST IN A FISCHER-TROPSCH REACTION

(57) Abstract: According to the present invention there is provided the use of a source of chromium in combination with a precipitated iron catalyst in a high temperature Fischer-Tropsch process to convert CO and H₂ to hydrocarbons and possibly oxygenates thereof. In the process CO and H₂ are contacted with the source of chromium in combination with the precipitated iron catalyst in a high temperature Fischer-Tropsch reaction. The invention also relates to the use of a source of chromium in the preparation of a precipitated iron catalyst for use in high temperature Fischer-Tropsch process and to a precipitated iron catalyst suitable for use in a high temperature Fischer-Tropsch process which contains a source of chromium.

WO 2005/049765 A1

THE USE OF A SOURCE OF CHROMIUM WITH A PRECIPITATED CATALYST IN A FISCHER-TROPSCH REACTION

5 FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to the use of a source of chromium in combination with a precipitated iron catalyst in a high temperature Fischer-Tropsch process. The invention also relates to a high temperature Fischer-Tropsch
10 process wherein a source of chromium is used and also to a precipitated iron catalyst which includes a source of chromium.

BACKGROUND OF THE INVENTION

15 A Fischer-Tropsch process comprises the hydrogenation of CO in the presence of a catalyst based on Group VIII metals, such as Fe, Co and Ru. The products formed from this reaction are gaseous, liquid and waxy hydrocarbons which may be saturated or unsaturated. Oxygenates of the hydrocarbons such as alcohols, acids and aldehydes are also formed.
20 The carbon number distribution of the products follow the well-known Anderson-Schulz - Flory distribution.

A heterogeneous Fischer-Tropsch process may be conveniently categorised as either a high temperature Fischer-Tropsch (HTFT) process or a low
25 temperature Fischer-Tropsch (LTFT) process. The HTFT process can be described as a two-phase Fischer-Tropsch process. It is usually carried out at a temperature from 250°C to 400°C and the catalyst employed is usually an iron-based catalyst, usually a fused iron catalyst. At the

As stated above, the catalyst which is commonly used in the HTFT process is a fused iron catalyst and this catalyst is promoted, usually with a source of alkali or alkaline earth metals. Fused catalysts have a high mechanical strength which is required due to the robust conditions in a fluidised bed where rapid mixing of the two phases takes place at a high temperature.

Fused iron catalysts are usually prepared from low impurity iron sources, e.g. mill scale. The process for preparing a fused iron catalyst usually entails mill scale from a steelwork being fused together with desired amounts of promoters to obtain molten iron. The molten iron is cast into ingots and the latter is crushed and then milled in a ball mill to the required particle size. A major disadvantage is that the supply is dependent on the throughput of steelworks and the impurity levels in the mill scale are not always consistent, which has a negative influence on the catalyst performance.

Another type of catalyst used in Fischer-Tropsch processes is a precipitated catalyst. In these catalysts improved control over impurity levels can be obtained, but they have always suffered from the disadvantage that precipitated catalyst particles are not sufficiently robust to be used in fluidised bed reactors of the HTFT process. Accordingly, precipitated catalysts have usually only been used in LTFT processes. However, PCT/ZA01/00084, filed by the same applicant of the present application, discloses an iron based precipitated catalyst of sufficient mechanical strength to be used in a fluidised bed of a HTFT process. In that case an iron product was precipitated from a solution

yield was constant, suggesting that the polymerisation capability of the catalyst was not enhanced. High activity of the CO-catalyst is also mentioned.

- 5 Perez, M, Diaz, L, Galinda, H de J, Dominguez, J M, Salmon M; *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 43(3,4) 97 – 99 (1999) is a study of cobalt catalysts wherein a series of Cu-Co-Cr oxides doped with alkali metals (M) was prepared by co-precipitation of metal nitrates and M_2CO_3 in an aqueous solution. The calcined products were used as catalysts for a LTFT process in a
- 10 stainless-steel fixed bed microreactor. The composition was chosen with the intention of producing both higher alcohols and hydrocarbons. Methanol, ethanol and 2-propanol were the predominant alcohols formed, and the inclusion of sodium or cerium had the greatest effect on hydrocarbon yield. Chromium was used in this case as an alcohol
- 15 promoter.

- In Zhang, Y, Zhong, B, Wang Q; *Culhua Xuebao*, 18 (6), 513 – 516, (1997) the addition of Cr to a $ZrO_2 - SiO_2$ supported Co catalyst resulted in lower CO conversion and C_{3+} selectivity, with an increase in methane
- 20 production in a LTFT process. Similarly Lapidus, A C, Krylova, A Y, Sineva, L V, Durandina, Y V, Motorina, S N; *Khim, Tverd. Topl.*; (1), 32-38, (1997) discloses that Cr_2O_3 and alumina decreased the yield of liquid hydrocarbons in a LTFT process.

- 25 CN 1140630 discloses a catalyst prepared by co-precipitation and impregnation. This catalyst comprised 80-90% iron oxide, 5.0-15% Cr_2O_3 , 1.0-5.0% copper oxide, 0.5-5.0% rare earth oxide (eg cerium

9

7

- reducing the concentration of organic acid in the hydrocarbons and oxygenates thereof formed by the Fischer-Tropsch process;
- increasing the activity of the precipitated iron catalyst to convert CO and H₂ to hydrocarbons and possibly oxygenates thereof;
- reducing the concentration of methane formed by the Fischer-Tropsch process;
- reducing the formation of free carbon on the precipitated iron catalyst;
- increasing the concentration of branched hydrocarbons and possibly oxygenates thereof formed by the Fischer-Tropsch process;
- increasing the concentration of oxygenates of hydrocarbons formed by the Fischer-Tropsch process; and
- increasing the concentration of C₄+ hydrocarbons and oxygenates thereof formed by the Fischer-Tropsch process.

Preferably the use of the source of chromium in combination with the precipitated iron catalyst is to achieve at least one (preferably at least two, preferably all three) result selected from the group consisting of :

- reducing the concentration of organic acid in the hydrocarbons and oxygenates thereof formed by the Fischer-Tropsch process;
- increasing the activity of the precipitated iron catalyst to convert CO and H₂ to hydrocarbons and oxygenates thereof; and
- reducing the concentration of methane formed by the Fischer-Tropsch process.

9

Preferably a source of chromium is incorporated into the precipitated catalyst during the formation of the precipitated catalyst by means of a precipitation procedure. Preferably a source of chromium is added in the form of a chromium salt, preferably a water-soluble chromium salt.

5 Preferably the chromium salt is added as a solution (preferably an aqueous solution) during the production of the precipitated catalyst and causing it to precipitate during the process. In one embodiment of the invention a chromium salt in the form of chromium (III) nitrate as an aqueous solution was used. It is believed that in use it precipitated as

10 CrOOH . During heat treatment the CrOOH is believed to have converted to Cr_2O_3 . Other chromium salts such as $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$ may also be used.

Precipitated iron catalyst

15 The precipitated iron catalyst may be an iron catalyst prepared by any suitable precipitation process. Preferably, the precipitated iron catalyst is an iron catalyst prepared by digestion-oxidation precipitation.

The precipitated iron catalyst may be an iron catalyst prepared by a

20 process comprising the steps of:

- precipitating an iron product in the form of iron and/or an iron composition from an iron containing solution;
- adding at least one catalyst promoter prior, during or subsequent
- 25 to the precipitation process; and
- subjecting the precipitated iron product to heat treatment to provide the catalyst with a decreased surface area.

CrOOH is believed to have converted to Cr_2O_3 . Other chromium salts such as $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$ may also be used.

The precipitated iron catalyst preferably comprises a precipitated iron catalyst as described in PCT/ZA01/00084 which is incorporated herein by reference. However, in a preferred embodiment of this invention a source of chromium is introduced into the precipitated iron catalyst, prior, during or subsequent to the precipitation procedure. It will be appreciated that the source of chromium serves as a catalyst promoter.

10

The precipitated iron catalyst preferably comprises a precipitated iron product in the form of iron and/or an iron composition; and at least one catalyst promoter. Preferably the catalyst is reduced and preferably it has a surface area of below 60m^2 per gram of catalyst.

15

The catalyst may also include Cu. It is believed that the Cu enhances reduction of the precipitated iron catalyst. The Cu may be added as a copper salt, preferably a water soluble salt. The Cu may be present in a low concentration, preferably below $1\text{gCu}/100\text{gFe}$.

20

The precipitated iron product may be the product formed due to the precipitation of an iron salt. The iron salt may comprise a salt selected from the group consisting of iron nitrate; iron oxalate; iron sulphate and iron chloride. In one preferred embodiment of the invention is comprises

25 iron nitrate.

The iron salt may be precipitated from an aqueous solution.

be used in amounts that will provide the same molar amounts of the alkali metal or alkaline earth metal as the above amounts provide for Na.

The surface area of the reduced catalyst may be smaller than 50m²/g catalyst, preferably 30m²/g catalyst or smaller; preferably 20m²/g catalyst or smaller; or even 10m²/g catalyst or smaller. The said surface area will normally not be smaller than 1m²/g catalyst.

The surface area may be determined by the classical method of Brunauer, Emmet or Teller (BET) which makes use of nitrogen adsorption isotherms. It will be appreciated that outer and inner "exposed" surface areas are measured.

The catalyst may also include substantially none or controllable minimal amounts of impurities. This is different to fused iron catalysts prepared from, for example, iron millscale which have variable amounts of impurities.

The impurities may be metal oxides other than the selected promoters which react with alkali metal or alkaline earth metal to form adducts which are undesirable since they are not active for the Fischer-Tropsch process and may give rise to unwanted products.

The catalyst may contain none or low (preferably consistent) levels of impurities such as Al₂O₃, SiO₂, MgO, CaO, Li₂O, Na₂O and TiO₂ preferably Al₂O₃, SiO₂, MgO or CaO. The total amount of impurities may be present

Prior to reduction the precipitated catalyst may have a surface area below 100m^2 per gram of catalyst. Preferably the non-reduced catalyst may have a surface area from $80\text{m}^2/\text{g}$ catalyst or less, preferably from $50\text{m}^2/\text{g}$ catalyst or even from 10 to $50\text{m}^2/\text{g}$ of catalyst.

5

It is foreseen that reduction and heat treatment may take place at the same time. Preferably however, heat treatment will take place prior to reduction, that is the heat-treated iron product will subsequently be reduced.

10

In one embodiment of the invention the iron composition may be precipitated by means of reverse precipitation wherein an alkali is added to the iron containing solution. Preferably the alkali is in the form of a solution, preferably an aqueous solution.

15

In another embodiment of the invention the iron composition may be precipitated by means of forward precipitation wherein the iron containing solution is added to an alkali, preferably an alkali solution.

20 The precipitation temperature and pH may be varied and the two parameters eventually have an influence on the surface area of the final catalyst particles.

Precipitation may be carried out at a temperature of 0°C to 100°C ,
25 typically 10°C to 60°C , and even from 20°C to 40°C . Precipitation may be carried out at ambient temperature.

15

Prior to the heat treatment the catalyst may be dried.

In one preferred embodiment of the invention the catalyst may be spray dried. The spray drying may take place at an inlet temperature between
5 250 and 500°C preferably between 300 and 400°C preferably at about 350°C. The outlet temperature may be between 80 and 180°C, preferably between 100 and 150°C, preferably at about 120°C.

The spray drying process may result in spherical catalyst particles in
10 contrast to the fused catalytic material which is non-spherical and irregular. Spherical particles are generally preferred.

The spray dried particles may have a particle size from 1 to 250µm, preferably 5 to 150µm.

15

The reduction process comprises heat treatment under reducing conditions. The reducing conditions may be provided by using a reducing gas such as H₂ and/or CO. The heat treatment may be in excess of 200°C. In the process iron oxide is reduced to metallic iron.

20

Preferably at least 70% (mass/mass), preferably at least 80% (mass/mass) and more preferably at least 90% (mass/mass) of iron is reduced to be in the form of metallic iron. Preferably substantially all iron is reduced to metallic iron.

25

The high temperature Fischer-Tropsch (HTFT) process

Tropsch process which contains a source of chromium from 0.1gCr/100g Fe to 2gCr/100g Fe.

Preferably the precipitated catalyst comprises a reduced precipitation catalyst.

EXAMPLES

All catalysts were prepared by reverse precipitation or continuous precipitation at room temperature (approximately 25°C).

For the reverse precipitation, up to 100 ml 25% (v/v) NH_4OH solution was added dropwise, whilst stirring with an overhead stirrer, to 400 ml of 1M aqueous solution of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (161.6g) until a pH of 7. Thereafter, 0.075g Na_2CO_3 , 0.48g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was added to the precipitation mixture, together with the required amount of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ to achieve 0.3, 0.5 and 1g Cr/100 g Fe. This amounted to 0.67g, 0.89g and 1.9g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ respectively. There was no chromium salt added to a fourth catalyst, which served as a point of reference.

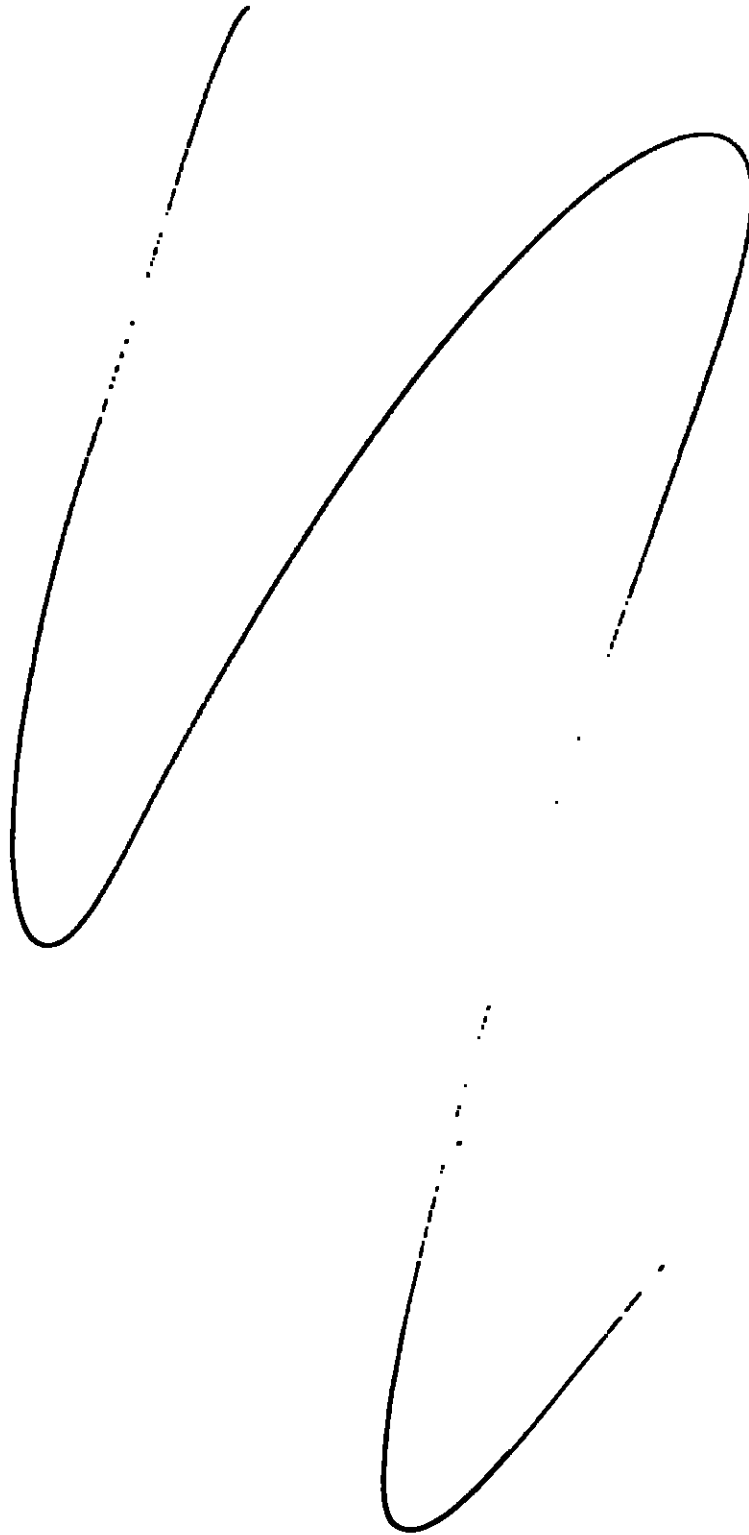
Continuous precipitation entails co-feeding two solutions, one containing the metal salts and the other the ammonium hydroxide which is the precipitating agent. During the continuous precipitation the 25% (v/v) NH_4OH solution was co-fed together with the 1M iron nitrate solution until a pH of 7-8 was reached.

CATALYST	ANC	AMCCN3	AMCCN1	AMCCN4	CACCN
Catalyst preparation method	Reverse precipitation	Reverse precipitation	Reverse precipitation	Reverse precipitation	Continuous precipitation
Cr loading (gCr/100gFe)	0	0.3	0.5	1	0.3
BET surface area of calcined catalyst (m ² /g)	27.2	30.6	31.7	33.8	43
BET surface area of reduced catalyst (m ² /g)	7.6	9.8	12.0	10.1	14.0
%CO + CO ₂ conversion	36.79	49.12	47.11	47.62	44.00
%CH ₄ selectivity (C-atom%)	13.93	10.46	10.49	10.99	12.00
C ₃ total (C-atom%)	10.78	10.87	11.36	10.29	11.00
C ₄ total (C-atom%)	6.0	6.2	7.2	7.7	8.2
C ₅ total (C-atom%)	3.1	3.7	4.3	4.5	5.1
C ₃ =/ C ₄	4.56	6.36	5.81	4.80	4.5
C ₄ =/ C ₅	12.35	12.03	13.25	11.70	11.8
2-me-pentene/1-hexene	0.055	0.068	0.067	0.069	0.080
Methyl ethyl ketone (MEK) (C-atom %)	0.25	0.43	0.48	0.62	0.40
Acid number (mg KOH/gH ₂ O)	17.30	15.38	12.81	10.56	4.73
Spent catalyst					
Total Fe (mass %)	35.346	64.83	68.8	68.26	66.2
Total carbon/100g Fe	100.9	41.3	32.8	27.32	32.5
Free carbon/100g Fe	92.3	32.7	24.2	18.7	30.3
Carbon formation as free gC/100g Fe.day	13.1	4.7	3.4	2.7	3.2

23

formation of heavier hydrocarbons and oxygenates thereof due to the addition of Cr.

5



3. The use of claim 2 which achieves at least one result selected from the group consisting of :

- reducing the concentration of organic acid in the hydrocarbons and oxygenates thereof formed by the Fischer-Tropsch process;
- 5 - Increasing the activity of the precipitated iron catalyst to convert CO and H₂ to hydrocarbons and oxygenates thereof; and
- reducing the concentration of methane formed by the Fischer-Tropsch process.

10

4. The use of a source of chromium in the preparation of a precipitated iron catalyst for use in a high temperature Fischer-Tropsch process to convert CO and H₂ to hydrocarbons and possibly oxygenates thereof.

15

5. The use of any one of the preceding claims wherein the source of chromium is incorporated into the precipitated iron catalyst.

6. The use of claim 5 wherein the concentration of the source of
20 chromium in the precipitated iron catalyst is from 0.1gCr/100g Fe to 2gCr/100g Fe.

7. The use of claim 6 wherein the concentration of the source of
chromium in the precipitated iron catalyst is from 0.3g/100g Fe to
25 1gCr/100g Fe.

12. The use of claim 11 wherein the reduced precipitation catalyst has a surface area below 60m^2 per gram of catalyst.
13. The use of any one of the preceding claims wherein the precipitated iron catalyst comprises a precipitated iron product in the form of iron and/or an iron composition; and at least one catalyst promoter.
14. The use of claim 13 wherein the catalyst promoter comprises a source of an alkali metal and/or an alkaline earth metal.
15. The use of claim 14 wherein the catalyst promoter comprises an alkali metal oxide or an alkaline earth metal oxide.
16. The use of claim 15 wherein the alkali metal oxide is selected from the group consisting of Na_2O , K_2O and Cs_2O .
17. The use of any one of the preceding claims wherein the high temperature Fischer-Tropsch process is a two-phase Fischer-Tropsch process wherein the reactants and products are in a gas phase and the catalyst is in a solid phase.
18. The use of claim 17 wherein the process is carried out in a fluidised bed reactor.
19. The use of claim 18 wherein the fluidised bed reactor is a fixed fluidised bed reactor.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10G2/00 C07C1/04 B01J23/652 B01J37/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10G C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/120118 A1 (JUSTIN BETTS MARK ET AL) 26 June 2003 (2003-06-26) paragraphs '0017!', '0020!; claims 1,3-6	1-8, 10, 11, 13-23
X	US 4 436 834 A (WRIGHT ET AL) 13 March 1984 (1984-03-13) column 3, line 50 - column 4, line 42 column 5, line 52 - line 56 column 6, line 1 - line 4 column 7, line 18 - line 22 column 8, line 22 - line 25; claims 1,8,9 -/-	1-8, 10-14, 17-23

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 2005

Date of mailing of the international search report

01/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deurinck, P

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003120118	A1	26-06-2003	US 2004167235 A1	26-08-2004
			AT 206103 T	15-10-2001
			AU 712270 B2	04-11-1999
			AU 6310496 A	30-01-1997
			BG 102139 A	31-08-1998
			BR 9608616 A	29-06-1999
			CA 2225615 A1	16-01-1997
			CN 1189147 A , B	29-07-1998
			CZ 9704119 A3	15-07-1998
			DE 69615557 D1	31-10-2001
			DE 69615557 T2	18-04-2002
			DK 835234 T3	21-01-2002
			EP 0835234 A1	15-04-1998
			ES 2162082 T3	16-12-2001
			WO 9701521 A1	16-01-1997
			HU 9900184 A2	29-11-1999
			JP 11508554 T	27-07-1999
			NO 976108 A	26-02-1998
			NZ 311728 A	26-08-1998
			PL 324315 A1	25-05-1998
			RU 2140897 C1	10-11-1999
			ZA 9605545 A	02-09-1997
US 4436834	A	13-03-1984	NONE	
US 4139550	A	13-02-1979	US 4190558 A	26-02-1980
US 4686313	A	11-08-1987	US 4617288 A	14-10-1986
US 2183145	A	12-12-1939	GB 490090 A	09-08-1938
			GB 473932 A	22-10-1937
GB 631457	A	03-11-1949	NONE	
US 4290924	A	22-09-1981	US 4227024 A	07-10-1980

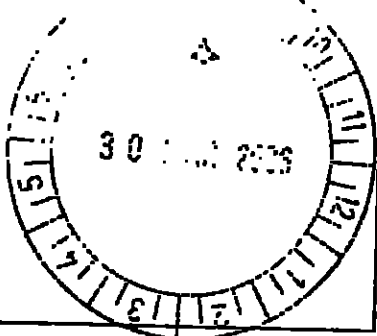
PATENT COOPERATION TREATY

22

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

D M KISCH INC
P O Box 781218
2146 SANDTON
AFRIQUE DU SUD



PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (PCT Rule 71.1)

Date of mailing
(day/month/year)

17.03.2006

Applicant's or agent's file reference
P27781PC00

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/IB2004/052471

International filing date (day/month/year)
18.11.2004

Priority date (day/month/year)
20.11.2003

Applicant
SASOL TECHNOLOGY (PTY) LIMITED

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary report on patentability and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary report on patentability. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed inventions is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

Name and mailing address of the international
preliminary examining authority:



European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 851 epo nl
Fax: +31 70 340 - 3016

Authorized Officer

Schmit-Saioudi, N
Tel. +31 70 340-2448



22

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P27791PC00		FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEA/16
International application No. PCT/IB2004/052471		International filing date (day/month/year) 18.11.2004	Priority date (day/month/year) 20.11.2003	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C10G2/00 C07C1/04 B01J23/652 B01J37/03				
Applicant SASOL TECHNOLOGY (PTY) LIMITED				
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau) a total of 4 sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).				
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application				
Date of submission of the demand 24.06.2005		Date of completion of this report 17.03.2006		
Name and mailing address of the International preliminary examining authority:  European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tlx 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016		Authorized officer Deurinck, P Telephone No. +31 70 340-2404 		

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/IB2004/052471

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
- ☐ This report is based on translations from the original language into the following language, which is the language of a translation furnished for the purposes of:
- ☐ international search (under Rules 12.3 and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4)
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3)
2. With regard to the elements* of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*:

Description, Pages

1-23 as originally filed

Claims, Numbers

1-20 filed with telefax on 24.08.2005

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:

* If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/B2004/052471

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-20
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-20
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-20
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

26

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/IB2004/052471

Re Item V

**Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

Reference is made to the following documents:

D1: US 2003/0120118
D2: US 4 436 834
D3: US 4 139 550
D4: US 4 686 313
D5: US 2 183 145
D6: GB 631 457
D7: US 4 290 924

1. Independent Claims

1.1

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of independent Claims 1 and 20 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

Document D6 discloses the use of chromium in combination with a precipitated iron catalyst in a high temperature Fischer-Tropsch process by contacting CO and H₂ with the catalyst (see D6: claims 1, 7 and 9; page 3, lines 63-73) in a two phase Fischer Tropsch reaction carried out in a fluidised bed reactor wherein the reactants and the products are in the gas phase and the catalyst in a solid phase (see D6: page 1, line 89 - page 2, line 44).

Similar novelty objections can be made based on document D5 (claims 1 and 2; Example). Although the use of a fluidised bed is not explicitly mentioned in the disclosure of D5, it is likely that at least some of the Fischer-Tropsch processes use a fluidised bed reactor.

1.2

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of independent Claim 4 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

Documents D5 and D6 disclose the use of chromium in the preparation of a precipitated iron catalyst (see D5: claims 1 and 2; page 2, lines 12-28; see D6: claims 5, 7 and 9; page 1, line 89 - page 2, line 44 page 3, lines 63-73).

2. Dependent Claims

Dependent Claims 2, 3, 5-19 do not contain any features which, in combination with the features of any Claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of novelty and/or inventive step, see documents D1-D7 and the corresponding passages cited in the search report.

Re Item VIII

The application does not meet the requirements of Article 6 PCT, because Claims 1-4, 10, 11 and 20 are not clear.

1. Although Claims 1, 4 and 20 have been drafted as separate independent claims, they appear to relate effectively to the same subject-matter. The aforementioned claims therefore lack conciseness and as such do not meet the requirements of Article 6 PCT.
2. The term "*a high temperature*" used in Claims 1, 4 and 20 is vague and unclear and leaves the reader in doubt as to the meaning of the technical feature to which it refers, thereby rendering the definition of the subject-matter of said Claims unclear, Article 6 PCT.
3. Claims 2 and 3 attempt to define the subject-matter in terms of the result to be achieved. However, the technical features to obtain these results should be clearly stated. Should these properties be inherent properties of the obtained product, then

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/IB2004/052471

Claims 2 and 3 are superfluous. However, if further technical features are necessary in order to achieve these properties, these have to be included in Claims 2 and 3.

4. **Claims 10 and 11 are use Claims using a specific catalyst. Claims using products (catalyst) defined in terms of a process of manufacture are admissible only if the use Claims using the products as such fulfil the requirements of patentability, i.e. that they are new and inventive. A use Claim using a product is not rendered novel merely by the fact that the product is produced by means of a new process.**

Claims

1. The use of a source of chromium in combination with a precipitated iron catalyst in a high temperature Fischer-Tropsch process to convert reactants in the form of CO and H₂ to products in the form of hydrocarbons and possibly oxygenates thereof, by contacting CO and H₂ with the source of chromium in combination with the precipitated iron catalyst in a two phase high temperature Fischer-Tropsch reaction carried out in a fluidised bed reactor wherein the reactants and the products are in a gas phase and the catalyst is in a solid phase.

2. The use of claim 1 which achieves at least one result selected from the group consisting of:

- reducing the concentration of organic acid in the hydrocarbons and oxygenates thereof formed by the Fischer-Tropsch process;
- increasing the activity of the precipitated iron catalyst to convert CO and H₂ to hydrocarbons and possibly oxygenates thereof;
- reducing the concentration of methane formed by the Fischer-Tropsch process;
- reducing the formation of free carbon on the precipitated iron catalyst;
- increasing the concentration of branched hydrocarbons and possibly oxygenates thereof formed by the Fischer-Tropsch process;
- increasing the concentration of oxygenates of hydrocarbons formed by the Fischer-Tropsch process; and
- increasing the concentration of C₄+ hydrocarbons and possibly oxygenates thereof formed by the Fischer-Tropsch process.

3. The use of claim 2 which achieves at least one result selected from the group consisting of:

- reducing the concentration of organic acids in the hydrocarbons and oxygenates thereof formed by the Fischer-Tropsch process;
- increasing the activity of the precipitated iron catalyst to convert CO and H₂ to hydrocarbons and oxygenates thereof; and
- reducing the concentration of methane formed by the Fischer-Tropsch process.

4. The use of a source of chromium in the preparation of a precipitated iron catalyst for use in a two phase high temperature Fischer-Tropsch process to convert reactants in the form of CO and H₂ to products in the form of hydrocarbons and possibly oxygenates thereof, the Fischer-Tropsch reaction being carried out in a fluidised bed reactor wherein the reactants and the products are in a gas phase and the catalyst is in a solid phase.

5. The use of any one of the preceding claims wherein the source of chromium is incorporated into the precipitated iron catalyst.

6. The use of claim 5 wherein the concentration of the source of chromium in the precipitated iron catalyst is from 0.1gCr/100g Fe to 2gCr/100g Fe.

7. The use of claim 6 wherein the concentration of the source of chromium in the precipitated iron catalyst is from 0.3g/100g Fe to 1gCr/100g Fe.

27

12. The use of claim 11 wherein the reduced precipitation catalyst has a surface area below 60m^2 per gram of catalyst.

13. The use of any one of the preceding claims wherein the precipitated iron catalyst comprises a precipitated iron product in the form of iron and/or an iron composition, and at least one catalyst promoter.

14. The use of claim 13 wherein the catalyst promoter comprises a source of an alkali metal and/or an alkaline earth metal.

15. The use of claim 14 wherein the catalyst promoter comprises an alkali metal oxide or an alkaline earth metal oxide.

16. The use of claim 15 wherein the alkali metal oxide is selected from the group consisting of Na_2O , K_2O and Cs_2O .

17. The use of claim 1 wherein the fluidised bed reactor is a fixed fluidised bed reactor.

AMENDED SHEET

P.13

32

18. The use of any one of the preceding claims wherein the process is carried out at a pressure from 10 to 60 bar (1 to 6 MPa).
19. The use of any one of the preceding claims wherein the process is carried out within a temperature range between 250 °C and 400 °C.
20. A two phase high temperature Fischer-Tropsch process wherein reactants in the form of CO and H₂ are converted to products in the form of hydrocarbons and possibly oxygenates thereof by contacting the CO and H₂ with a precipitated iron catalyst in combination with a source of chromium under high temperature Fischer-Tropsch conditions carried out in a fluidised bed reactor wherein the reactants and the products are in a gas phase and the catalyst is in a solid phase.

32

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA BAJO EL TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES (PCT)

(18) Organización de propiedad
Intelectual Mundial
Oficina Internacional

(43) Fecha de publicación internacional
2 de Junio 2005 (02.06.2005)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2005/049765 A1

(51) Clasificación de la patente internacional⁷
C07C 1/04, B01J 23/652, 37/03

C10G 2/00,

(74) Agente: DM KIBSCH INC; POBox 781218,
2146 SAND-TON (ZA).

(21) Numero de solicitud internacional:

PCT/IB2004/052471

(22) Fecha de radicación internacional:

18 Noviembre 2004 (18.11.2004)

(25) Idioma de radicación:

Inglés

(26) Idioma de publicación:

Inglés

(30) Fecha prioritaria:
2003/9038

20 Noviembre 2003 (20.11.2003)

ZA

(71) Solicitante (Para todos los estados designados excepto US): SASOL
TECHNOLOGY (PTY) LIMITED [ZA/ZA]; 1 Sturdee Avenue, Rosebank, 2196
Johannesburg (ZA).

(72) Inventores; y

(75) Inventores / solicitantes (para US solamente): BROMFIELD, Tracy Carolyn
[ZA/ZA]; 2 Melrose Place, Cnr. Dalkus and Chopin Streets SW5, 1191
Vanderbijlpark (ZA). VISAGIE, Rentia [ZA/ZA]; 23 Dunkin Street, 9570
Sasolburg (ZA).

(81) Estados designados (a menos que se indique
de otra manera, para cada clase de
protección nacional disponible): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique
de otra manera, para cada clase de
protección regional disponible): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), Eurasia (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), Europa (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Publicado:

- Con el Informe de Búsqueda Internacional

Para los nuevos códigos de letras y abreviaturas
referirse al "notas guía sobre códigos y
abreviaturas" que aparece al comienzo de cada
publicación regular de la Gaceta PCT.

(54): TÍTULO: EL USO DE UNA FUENTE DE CROMO CON UN CATALIZADOR PRECIPITADO EN UNA REACCION DE FISCHER-TROPSCH

(57): Resumen: De acuerdo con la presente invención se proporciona el uso de una fuente de cromo en combinación con un catalizador de hierro precipitado en un proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura para convertir CO e H₂ en hidrocarburos y oxigenados posibles de éstos. En el proceso el CO y el H₂ se ponen en contacto con una fuente de cromo en combinación con un catalizador de hierro precipitado en una reacción de Fischer-Tropsch a alta temperatura. La invención también se refiere al uso de una fuente de cromo en la preparación de un catalizador de hierro precipitado para uso en un proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura y un catalizador de hierro precipitado adecuado para uso en el proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura el cual contiene una fuente de cromo.

33

**EL USO DE UNA FUENTE DE CROMO EN UN CATALIZADOR PRECIPITADO
EN UNA REACCION DE FISCHER-TROPSCH**

CAMPO DE LA INVENCION

5

Esta invención se refiere al uso de una fuente de cromo en combinación con un catalizador de hierro precipitado en un proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura. La invención también se refiere a un proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura en donde se usa una fuente de cromo y también un catalizador de hierro precipitado que incluye una fuente de cromo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Un proceso de Fischer-Tropsch comprende la hidrogenación del CO en presencia de un catalizador basado en los metales del Grupo VIII, tal como Fe, Co y Ru. Los productos formados a partir de esta reacción son hidrocarburos gaseosos, líquidos y cerosos los cuales pueden ser saturados o insaturados. También se forman compuestos oxigenados de los hidrocarburos tales como alcoholes, ácidos y aldehídos. La distribución del número de carbonos de los productos sigue la distribución bien conocida de Anderson-Schulz-Flory.

Un proceso heterogéneo de Fischer-Tropsch se puede categorizar convenientemente bien sea como un proceso de Fischer-Tropsch a temperatura alta (HTFT), o un proceso de Fischer-Tropsch a temperatura baja (LTFT). El proceso HTFT se puede describir como un proceso de Fischer-Tropsch de dos fases. Este usualmente se lleva a cabo a una temperatura desde 250°C hasta 400°C y usualmente el catalizador empleado es un catalizador a base de hierro, usualmente un catalizador de hierro fundido. A las temperaturas utilizadas para

este proceso tanto los reactivos como los productos están en fase gaseosa en la zona de reacción, y el catalizador, que es un sólido, forma la segunda fase. Generalmente el proceso se lleva a cabo comercialmente en un reactor de lecho fluidizado y los productos obtenidos son de más alta olefinicidad y longitudes de cadena más cortas (es decir productos en el intervalo de la gasolina y el diesel) comparados con los productos del proceso LTFT.

El proceso LTFT se puede describir como un proceso de Fischer-Tropsch de tres fases. Usualmente esto se lleva a cabo a una temperatura de 240°C a 310°C y usualmente el catalizador empleado es un catalizador a base de Co, pero también puede ser un catalizador a base de Fe. Las condiciones bajo las cuales este proceso se lleva a cabo conduce a productos que están en una fase líquida en el reactor. Por lo tanto este proceso se puede describir como un proceso de tres fases, en donde los reactivos están en la fase gaseosa, los productos están en la fase líquida y el catalizador es sólido en la zona de reacción. Generalmente este proceso se lleva a cabo comercialmente en un reactor de lecho fijo o un reactor de lecho de pasta aguada. Los productos de este proceso son hidrocarburos más altos tales como ceras. El reactor de lecho fluidizado no se puede utilizar en el proceso LTFT, puesto que el producto líquido causaría adhesión de las partículas sólidas del catalizador, lo cual afectaría las propiedades de fluidización del catalizador.

Puesto que los procesos HTFT y LTFT son diferentes, el catalizador que se usa en cada uno de los procesos será diferente. Generalmente el catalizador se optimiza para un proceso específico y para el logro de un intervalo específico de productos.

Como se estableció antes, el catalizador que se usa comúnmente en el proceso HTFT es un catalizador de hierro fundido y este catalizador se promueve,

usualmente con una fuente de metales alcalinos o alcalino-térreos. Los catalizadores fundidos tienen una alta resistencia mecánica la cual se requiere debido a las condiciones fuertes en un lecho fluidizado en donde la mezcla rápida de las dos fases tiene lugar a una temperatura alta.

5

Los catalizadores de hierro fundido usualmente se preparan a partir de fuentes de hierro impuras, e.g. capa de óxido molida. El proceso para preparar el catalizador de hierro fundido usualmente involucra la capa de óxido molida a partir de un acero trabajado que se funde junto con las cantidades deseadas de promotores para obtener el hierro fundido. El hierro fundido es vaciado en lingotes y posteriormente comprimido y luego molido en un molino de bolas hasta el tamaño de partícula requerido. La principal desventaja es que el suministro depende de los productos de acero trabajado y los niveles de impureza de la capa de óxido molida no siempre son consistentes, lo cual tiene una influencia negativa en el rendimiento del catalizador.

15

Otro tipo de catalizador utilizado en los procesos de Fischer-Tropsch es un catalizador precipitado. En estos catalizadores se puede obtener un control mejorado sobre los niveles de impureza, pero siempre sufren de la desventaja que las partículas de catalizador precipitadas no son suficientemente fuertes para ser utilizados en reactores de lecho fluidizado del proceso HTFT. En consecuencia, los catalizadores precipitados usualmente solo han sido utilizados en procesos LTFT. Sin embargo, en PCT/ZA01/00084, radicada por el mismo solicitante de la presente solicitud se divulga un catalizador precipitado basado en hierro de suficiente resistencia mecánica para ser utilizado en un lecho fluidizado de un proceso HTFT. En ese caso se precipitó un producto de hierro a partir de una solución que contenía una sal de hierro disuelta y el producto precipitado (que contiene ciertos promotores) luego fue tratado por calentamiento bajo condiciones

20

25

reductoras para proporcionar un catalizador con un área de superficie deseada y la resistencia para ser utilizado en un lecho fluidizado de un proceso HTFT.

El uso de una fuente de cromo en combinación con ciertos catalizadores en ciertas reacciones de Fischer-Tropsch y en reacciones de transferencia agua-gas se ha reportado en el pasado. Dry ME, en "Catalysis-Science and Technology", Anderson, JR y Boudart, M (eds.) Springer-Verlag, Berlín, 159 (1981), divulga que la adición de Cr_2O_3 y Al_2O_3 disminuye el rendimiento del catalizador de los catalizadores LTFT a base de Co.

Storch, H H, Golumbic, N, Anderson, RB, en "de Fischer-Tropsch and Related Synthesis", John Wiley and Sons, New York, (1951) divulga el uso de Cr_2O_3 como un promotor en un catalizador a base de hierro. Esta referencia indica que la presencia de Cr_2O_3 disminuye la tasa de formación de carbono libre en los procesos LTFT.

Colley Se, Copperthwaite, RG, Hutchings, GJ Foulds, GA, Coville, NJ, en *Appl Catal*, 84, 1-15 1992 divulga la adición de cromo a un catalizador de cobalto-manganeso para una reacción LTFT el cual produce un aumento sustancial en la selectividad hacia hidrocarburos C_{25} a C_{35} . En este trabajo, la carga de 2% de cromo produce un incremento en el valor alfa, así como también un incremento en la selectividad C_{18}^+ , de 6.9 a 24.2 porcentaje en masa comparado con el sistema no promovido. Esta transferencia hacia productos mas pesados naturalmente estuvo acompañada con una disminución en el rendimiento de los hidrocarburos livianos. Se observó que la relación olefina C_2 a parafina disminuyó, pero el rendimiento en etileno fue constante, lo que sugiere que la capacidad de polimerización del catalizador no fue mejorada. También se menciona la actividad alta del catalizador-CO.

Pérez, M, Díaz, L, Galinda, H de J, Domínguez, J M, Salmón M; *Rev. Soc. Quím. Mex*, 43 (3,4) 97-99 (1999) es un estudio de catalizadores de cobalto en donde una serie de óxidos de Cu-Co-Cr dopados con metales alcalinos (M) se prepararon por Co-precipitación de nitratos metálicos y M_2CO_3 en una solución acuosa. Los productos calcinados se usaron como catalizadores para un proceso LTFT en un micro-reactor de acero inoxidable de lecho fijo. La composición se escogió con la intención de producir tanto alcoholes mas altos e hidrocarburos. Metanol, etanol y 2-propanol fueron los alcoholes formados predominantemente, y la inclusión de sodio o cerio tuvo un efecto grandísimo sobre el rendimiento en hidrocarburos. El cromo se utilizó en este caso como un promotor de alcohol.

En Zhang, Y, Zhong, B, Wang Q; *Cuihua Xuebao*, 18 (6) 513 – 516, (1997) la adición de cromo a un catalizador de Co soportado en ZrO_2-SiO_2 resultó en baja conversión de CO y selectividad de C_{5+} con un aumento en la producción de metano en un proceso LTFT. Similarmente Lapidus, A C, krylova, A Y, Sineva, L. V, Durandina, Y V, Motorina, S N; *Khim, Tverd, Topl.*; (1), 32-38, (1997) divulga que el Cr_2O_3 y la alumina disminuyeron el rendimiento en hidrocarburos líquidos en un proceso LTFT.

20

CN 1140630 divulga un catalizador preparado por co-precipitación e impregnación. Este catalizador comprende 80-90% de óxido de hierro, 5.0-15% de Cr_2O_3 , 1.0-5.0% de óxido de cobre, 0.5-5.0% de óxidos de tierras raras (e.g. óxido de cerio), y fue adecuado para la conversión del CO vía transferencia agua-gas con una actividad Fischer-Tropsch suprimida.

25

El arte previo referido anteriormente se relaciona todo con procesos LTFT, o a una reacción de transferencia agua-gas en el caso de CN 1140630, y la mayoría se

refiere a catalizadores a base de Co. A partir de este arte previo es claro que la adición de cromo proporciona resultados muy mezclados. Por ejemplo, se observó en algunos casos una selectividad incrementada de hidrocarburos pesados pero en otros casos se observó lo inverso.

5

Lo más sorprendente fue encontrar que la adición de una fuente de cromo a un catalizador precipitado a base de hierro produce ciertas ventajas cuando dicho catalizador precipitado se utilizó en un proceso HTFT.

10 RESUMEN DE LA INVENCIÓN

De acuerdo con la presente invención se proporciona el uso de una fuente de cromo en combinación con un catalizador de hierro precipitado en un proceso Fischer-Tropsch a alta temperatura para convertir CO e H₂ en hidrocarburos y oxigenados posibles de estos, poniendo en contacto el CO y el H₂ con una fuente de cromo en combinación con el catalizador de hierro precipitado en una reacción de Fischer-Tropsch a temperatura alta.

Preferiblemente el uso de la fuente de cromo en combinación con el catalizador de hierro precipitado es para alcanzar por lo menos un resultado seleccionado del grupo que consiste de:

- Reducir la concentración de ácido orgánico en los hidrocarburos y oxigenados de estos formados por el proceso de Fischer-Tropsch;
- Incrementar la actividad del catalizador de hierro precipitado para convertir CO e H₂ en hidrocarburos y oxigenados posibles de estos;

- Reducir la concentración de metano formado por el proceso de Fischer-Tropsch;
- Reducir la formación de carbono libre sobre el catalizador de hierro precipitado;
- 5 - Incrementar la concentración de hidrocarburos ramificados y oxigenados posibles de estos formados por el proceso de Fischer-Tropsch;
- Incrementar la concentración de oxigenados de hidrocarburos formados por el
- 10 proceso de Fischer-Tropsch; e,
- Incrementar la concentración de hidrocarburos C₄₊ y oxigenados de estos formados por el proceso de Fischer-Tropsch.
- 15 Preferiblemente el uso de una fuente de cromo en combinación con un catalizador de hierro precipitado es para alcanzar por lo menos uno (preferiblemente por lo menos dos, preferiblemente todos tres) resultado seleccionado del grupo que consiste de:
- 20 - Reducir la concentración de ácido orgánico en los hidrocarburos y oxigenados de estos formados por el proceso de Fischer-Tropsch;
- Incrementar la actividad del catalizador de hierro precipitado para convertir CO e H₂ a hidrocarburos y oxigenados de estos; y,
- 25 - Reducir la concentración de metano formado por el proceso de Fischer-Tropsch.

Se apreciará que los resultados alcanzados son comparados a un proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura en donde se emplean las mismas condiciones excepto porque la fuente de cromo no esta presente.

- 5 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención se proporciona el uso de una fuente de cromo en la preparación de un catalizador de hierro precipitado para uso en un proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura, para convertir CO e H₂ en hidrocarburos y posibles oxigenados de estos.
- 10 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención se proporciona un proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura en donde el CO y el H₂ se convierten en hidrocarburos y oxigenados posibles de estos, por contacto del CO y el H₂ con un catalizador de hierro precipitado en combinación con una fuente de cromo en una reacción de Fischer-Tropsch a alta temperatura.

15

Fuente de Cromo

- Preferiblemente la fuente de cromo se incorpora dentro del catalizador de hierro precipitado; preferiblemente la concentración de la fuente de cromo en el
- 20 catalizador de hierro precipitado esta entre 0.1gCr/100g Fe y 2gCr/100g Fe. Preferiblemente entre 0.2gCr/100g Fe y 1.5gCr/100g Fe, mas preferiblemente entre 0.3gCr/100g Fe y 1gCr/100g Fe. Preferiblemente la fuente de cromo que se incorpora en el catalizador precipitado es un oxido de cromo y preferiblemente este es Cr₂O₃.

25

Preferiblemente se incorpora una fuente de cromo dentro del catalizador durante la formación del catalizador precipitado por medio de un procedimiento de precipitación. Preferiblemente se adiciona una fuente de cromo en forma de una

sal de cromo, preferiblemente la sal d cromo es una sal soluble en agua. Preferiblemente la sal de cromo se adiciona como una solución (preferiblemente una solución acuosa) durante la producción del catalizador precipitado y que causa que este precipite durante el proceso. En una incorporación de la invención

5 se utilizó una sal de cromo en la forma de nitrato de cromo (III) en solución acuosa. Se cree que en uso este precipita como CrOOH . Durante el tratamiento por calentamiento se cree que el CrOOH se convierte en Cr_2O_3 . También se pueden utilizar otras sales de cromo tales como $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$.

10 Catalizador de hierro precipitado

El catalizador de hierro precipitado puede ser un catalizador de hierro preparado por cualquier proceso de precipitación adecuado. Preferiblemente, el catalizador de hierro precipitado es un catalizador de hierro preparado por digestión-oxidación

15 precipitación.

El catalizador de hierro precipitado puede ser un catalizador de hierro preparado por un proceso que comprende las etapas de:

- 20 - Precipitar un producto de hierro en la forma de hierro y/o una composición de hierro a partir de una solución que contiene hierro;
- Adicionar por lo menos un promotor de catálisis antes, durante o subsiguientemente al proceso de precipitación; y
- 25 - Someter el producto de hierro precipitado a tratamiento con calor para proporcionar el catalizador con un área de superficie disminuida.

Preferiblemente el catalizador de hierro precipitado es un catalizador de hierro precipitado reducido preparado por un proceso que comprende las etapas de:

- 5 - Precipitar un producto de hierro en la forma de hierro y/o una composición de hierro a partir de una solución que contiene hierro;
- Adicionar por lo menos un promotor de catálisis antes, durante o subsiguientemente al proceso de precipitación;
- 10 - Someter el producto de hierro precipitado a tratamiento con calor para proporcionar el catalizador con un área de superficie disminuida; y
- Someter el producto de hierro a condiciones de reducción para reducir el producto de hierro a hierro metálico.

15

Preferiblemente el catalizador de hierro precipitado reducido tiene un área superficial de por debajo de 60m^2 por gramo de catalizador.

Preferiblemente se introduce una fuente de cromo dentro del catalizador de hierro precipitado antes, durante o subsiguientemente al proceso de precipitación del producto de hierro. En una incorporación de la invención la fuente de cromo se introduce subsiguientemente al proceso de precipitación del producto de hierro.

Preferiblemente se adiciona una fuente de cromo en la forma de una sal de cromo, preferiblemente una sal de cromo soluble en agua. Preferiblemente la sal de cromo se adiciona como una solución (preferiblemente una solución acuosa) durante la producción del catalizador precipitado y que causa que este precipite durante el proceso. En una incorporación de la invención se utilizó una sal de

cromo en la forma de nitrato de cromo (III) en solución acuosa. Se cree que en uso este precipita como CrOOH . Durante el tratamiento térmico se cree que el CrOOH se ha convertido en Cr_2O_3 . También se pueden utilizar otras sales de cromo tales como $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$.

5

El catalizador de hierro precipitado preferiblemente comprende un catalizador de hierro precipitado como se describe en PCT/ZA01/00084 el cual se incorpora aquí por referencia. Sin embargo, en una incorporación preferida de esta invención se introduce una fuente de cromo en el catalizador de hierro precipitado, antes, 10 durante o subsiguientemente al proceso de precipitación. Se apreciará que la fuente de cromo sirve como un promotor de catalizador.

El catalizador de hierro precipitado preferiblemente comprende un producto de hierro precipitado en la forma de hierro y/o una composición de hierro; y al menos 15 un promotor de catalizador. Preferiblemente el catalizador se reduce y preferiblemente tiene un área por debajo de 60m^2 por gramo de catalizador.

El catalizador también puede incluir Cu. Se cree que el Cu mejora la reducción del catalizador de hierro precipitado. El Cu se puede adicionar como una sal de cobre, 20 preferiblemente una sal soluble en agua. El Cu puede estar presente en una baja concentración, preferiblemente por debajo de $1\text{gCu}/100\text{gFe}$.

El producto de hierro precipitado puede ser el producto formado debido a la precipitación de una sal de hierro. La sal de hierro puede comprender una sal 25 seleccionada del grupo que consiste de nitrato de hierro; oxalato de hierro; sulfato de hierro y cloruro de hierro. En una incorporación preferida de la invención comprende nitrato de hierro.

La sal de hierro se puede precipitar de una solución acuosa.

El producto de hierro precipitado se puede precipitar en la presencia de un álcali.

El álcali puede comprender un hidróxido. El álcali puede comprender un
5 compuesto carbonato. En una incorporación de la invención comprende hidróxido
de amonio.

La composición de hierro precipitado puede comprender un oxi hidróxido de hierro
al menos parcialmente se convierte en un óxido de hierro con secado el cual a su
10 vez se convierte parcialmente en hierro con reducción. Por consiguiente, en la
forma reducida del catalizador el producto hierro comprende al menos algo de
hierro.

Además de la fuente de cromo el promotor de catalizador puede también
15 comprender una fuente de un metal alcalino y/o un metal alcalino-terreo.
Preferiblemente comprende un óxido de metal alcalino o un óxido de metal
alcalino-terreo. El óxido de metal alcalino se puede seleccionar del grupo que
consiste de Na_2O , K_2O y Cs_2O . En una incorporación de la invención puede
comprender Na_2O .

20

La concentración de la fuente del promotor de catalizador alcalino o alcalino-terreo
en el catalizador puede variar para maximizar la actividad y la selectividad del
catalizador.

25 Donde Na_2O es el promotor, Na_2O puede estar presente en una concentración
desde 0.01 $\text{Na}_2\text{O}/100\text{g Fe}$ hasta 2.0g $\text{Na}_2\text{O}/100\text{g Fe}$, preferiblemente desde 0.05
 $\text{Na}_2\text{O}/100\text{g Fe}$ a 1.0g $\text{Na}_2\text{O}/100\text{g Fe}$, preferiblemente cerca de 0.1 a 0.5g
 $\text{Na}_2\text{O}/100\text{g Fe}$. Otras fuentes de metales alcalinos o alcalino-terreos se pueden

usar en cantidades que proporcionaran las mismas cantidades molares del metal alcalino o alcalino-terreo como las cantidades anteriormente proporcionadas para Na.

- 5 El área superficial del catalizador reducido puede ser más pequeña que $50\text{m}^2/\text{g}$ de catalizador, preferiblemente $30\text{m}^2/\text{g}$ de catalizador o más pequeña, preferiblemente $20\text{m}^2/\text{g}$ de catalizador o más pequeña; o aun $10\text{m}^2/\text{g}$ de catalizador o mas pequeña. Dicha área superficial normalmente no debe ser más pequeña que $1\text{m}^2/\text{g}$ de catalizador.

10

El área superficial se puede determinar por el método clásico de Brunauer, Emmet o Teller (BET) que hace uso de la isoterma de adsorción de nitrógeno. Se apreciara que se miden las áreas de la superficie externa e interna "expuestas".

- 15 El catalizador puede incluir sustancialmente nada o cantidades mínimas controlables de impurezas. Esto es diferente para catalizadores de hierro fundidos preparados de por ejemplo, una capa de oxido molido que tiene cantidades variables de impurezas.

- 20 Las impurezas pueden ser oxidos de metales diferentes de los promotores seleccionados que reaccionan con metales alcalinos o metales alcalino-terreos para formar aductos que son indeseables puesto que ellos no son activos para el proceso Fischer-Tropsch y pueden dar elevados productos no deseados.

- 25 El catalizador puede contener nada o niveles bajos (preferiblemente consistentes) de impurezas tales como Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Li_2O , Na_2O y TiO_2 preferiblemente Al_2O_3 , SiO_2 , MgO o CaO . La cantidad total de impurezas puede

estar presente en el catalizador por debajo de 5g/100g Fe, preferiblemente debajo de 2g/100g Fe, preferiblemente debajo de 1g/100g Fe.

- Se ha encontrado que cantidades reducidas de impurezas permiten reducir cantidad de la fuente de promotores de metal alcalino y/o metal alcalino-terreo (especialmente K_2O) a ser usado. En particular, cuando el nivel de impurezas se reduce la dilución del promotor K_2O en la matriz del catalizador, la cual es dependiente de la cantidad de impurezas presentes, se reduce también.
- 10 Hay una tendencia para una fuente del promotor de metal alcalino y/o metal alcalino-terreo para ser consumido en la matriz por combinación con impurezas para formar compuestos sustancialmente inertes tales como silicato de potasio, por lo tanto requiriendo que la cantidad de promotor [especialmente K_2O] usado en la etapa de preparación del catalizador sea incrementada para llenar la porción consumida. Se cree que este no es el caso cuando se usa un catalizador precipitado en contraste con el proceso de catalizador de hierro fundido convencional. Por lo tanto la cantidad de fuente del promotor de metal alcalino y/o metal alcalino-terreo [especialmente K_2O] que se requiere para inducir los efectos promocionales deseados se pueden también reducir proporcionalmente con el nivel de impurezas.
- 15
- 20

El catalizador puede tener un tamaño de partícula desde 1 a 250 μm , preferiblemente 2 a 200 μm , preferiblemente cerca de 5 a 150 μm .

- 25 El catalizador puede ser un catalizador no soportado.

Antes de la reducción del catalizador precipitado puede tener un área superficial por debajo de 100m² por gramo de catalizador. Preferiblemente el catalizador no

reducido puede tener un área superficial de $80\text{m}^2/\text{g}$ de catalizador o menos, preferiblemente de $50\text{m}^2/\text{g}$ de catalizador o aun desde 10 a $50\text{m}^2/\text{g}$ de catalizador.

Se ve que la reducción y el tratamiento por calor pueden tener lugar al mismo tiempo. Preferiblemente sin embargo, el tratamiento por calor tendrá lugar antes de la reducción, es decir el producto de hierro tratado por calor subsiguientemente será reducido.

En una incorporación de la invención la composición de hierro puede ser precipitada por medios de precipitación inversa donde un álcali se adiciona al hierro que contiene la solución. Preferiblemente el álcali esta en forma de una solución, preferiblemente una solución acuosa.

En otra incorporación de la invención la composición del hierro se puede precipitar por una precipitación hacia delante donde la solución que contiene el hierro se adiciona a un álcali, preferiblemente una solución de álcali.

La temperatura de precipitación y el pH pueden variar y los dos parámetros eventualmente tener influencia sobre el área superficial de las partículas de catalizador finales.

La precipitación se puede llevar a cabo a temperaturas de 0°C a 100°C , típicamente de 10°C a 60°C , y aun desde 20°C a 40°C . La precipitación se puede realizar a temperatura ambiente. El pH final de la solución que contiene el precipitado puede ser de 5.0 a 9.0, típicamente 6.0 a 8.0 o aun 6.5 a 7.5.

En otra incorporación de la invención la composición de hierro puede ser precipitada a un pH constante sustancialmente donde el hierro contenido en la

solución y un álcali se adicionan cada uno con el objeto de mantener el pH sustancialmente constante, preferiblemente en el intervalo entre 6-9, típicamente a un pH de cerca de 7.5 ± 0.2 .

- 5 El promotor del catalizador en la forma de la fuente de metal alcalino y/o metal alcalino-terreo se puede co-precipitar con el producto de hierro. Alternativamente dicho promotor se puede adicionar al producto de hierro precipitado. El producto de hierro precipitado se puede impregnar con el promotor de catalizador.
- 10 Se puede co-precipitar una fuente de cromo con el producto de hierro. Alternativamente dicha fuente de cromo se puede adicionar al producto de hierro precipitado. El producto de hierro precipitado se puede impregnar con la fuente de cromo.
- 15 El tratamiento por calor se puede llevar a cabo a una temperatura de 140°C o más alta, preferiblemente de 140 a 600°C, preferiblemente de 300 a 450°C. El tratamiento por calor se puede llevar a cabo por más de 15 minutos, preferiblemente más de una hora. El tratamiento por calor se puede llevar a cabo en aire. Durante el tratamiento por calor el área superficial preferiblemente se
- 20 disminuye por lo menos 20%. Antes del tratamiento por calor el catalizador se puede secar.

En una incorporación preferida de la invención el catalizador puede secarse por dispersión. El secado por dispersión puede tener lugar en una temperatura de

25 entrada entre 250 y 500°C, preferiblemente entre 300 y 400°C, preferiblemente cerca de 350°C. La temperatura de salida puede estar entre 80 y 180°C, preferiblemente entre 100 y 150°C, preferiblemente cerca de 120°C.

El proceso de secado por dispersión puede dar partículas de catalizador esférico en contraste con el material catalítico fundido que es no esférico e irregular. Las partículas esféricas generalmente se prefieren.

- 5 Las partículas secadas por dispersión pueden tener un tamaño de partícula de 1 a 250µm, preferiblemente 5 a 150µm.

El proceso de reducción comprende tratamiento por calor bajo condiciones de reducción. Las condiciones de reducción se pueden proporcionar usando un gas
10 reductor como H₂ y/o CO. El tratamiento por calor puede ser en exceso de 200°C. En el proceso el óxido de hierro se reduce a hierro metálico.

Preferiblemente por lo menos 70% (masa/masa), preferiblemente al menos 80% (masa/masa) y mas preferiblemente por lo menos 90% (masa/masa) del hierro se
15 reduce para estar en la forma de hierro metálico. Preferiblemente sustancial todo el hierro se reduce a hierro metálico.

El proceso Fischer-Tropsch a alta temperatura (HTFT)

- 20 El proceso HTFT es un proceso Fischer-Tropsch en dos fases donde los reactantes y los productos están en una fase gaseosa y el catalizador esta en fase sólida.

Preferiblemente el proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado. En
25 una incorporación típica de la invención el proceso HTFT se hace en un reactor de lecho fluidizado fijo.

El proceso se puede llevar a cabo a presiones de 10 a 60 bar (1 a 6 MPa), típicamente de cerca de 15 a 30 bar (1.5 a 3 MPa), en un intervalo de temperatura entre 250°C y 400°C, típicamente desde 270°C a 370°C, y aun desde 330°C a 350°C.

5

La composición de la alimentación total del gas de síntesis generalmente comprende H₂ y CO en una relación molar H₂: CO en el intervalo de cerca de 5:1 a cerca de 1:5 típicamente en 4:1.

- 10 Típicamente, la alimentación del gas de síntesis puede también comprender cerca de 1 a 25 por ciento en volumen de CO₂, N₂ y o metano.

Los productos del proceso pueden comprender una mezcla de hidrocarburos lineales, de cadenas ramificadas y aromáticos. Los hidrocarburos pueden
15 comprender esencialmente parafinas y olefinas. Los productos del proceso también pueden incluir oxigenados de hidrocarburos.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona un catalizador de hierro precipitado adecuado para uso en una alta temperatura en el
20 proceso del Fischer-Tropsch que contiene una fuente de cromo de 0.1gCr/100g de Fe a 2gCr/100g de Fe.

Preferiblemente el catalizador precipitado comprende un catalizador de precipitación reducido.

EJEMPLOS

Todos los catalizadores fueron preparados por precipitación inversa o precipitación continua a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

5

Para la precipitación inversa, a 100ml 25% (v/v) de solución de NH_4OH se adicionó gota a gota mientras se agitaba con una agitación desde arriba, a 400 ml de una solución acuosa 1M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (161.6g) hasta un pH de 7. Después se adicionaron 0.075g de Na_2CO_3 , 0.48g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a la mezcla de precipitación, junto con la cantidad requerida de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para alcanzar 0.3, 0.5 y 1g de Cr/100g Fe. Esto cuantifica a 0.67g, 0.89g y 1.9g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ respectivamente. No se adicionó sal de cromo a un cuarto catalizador, que sirvió como un punto de referencia.

10

La precipitación continua vincula la co-alimentación de dos soluciones, una contiene las sales del metal y la otra el hidróxido de amonio que es el agente precipitante. Durante la precipitación continua una solución de NH_4OH 25%(v/v) se co-alimenta junto con una solución 1M de nitrato de hierro hasta que se alcanza un pH de 7-8. Los lodos resultantes se secaron con un ventilador-estufa toda la noche (aproximadamente 16 horas) a 150°C, luego se calcinaron en aire a 350°C por 4 horas. Finalmente, el catalizador fue molido y tamizado a un tamaño de partícula en el intervalo de 38-150µm.

20

Metodología de ensayo del catalizador

25

Se cargaron 5g de catalizador calcinado en un micro-reactor de menor gradiente Berty y se redujeron *in situ* con hidrogeno a 420°C por 16 horas a 20 bar. Posteriormente, el gas de síntesis se introdujo en un gas de síntesis a una tasa de

flujo de 16 litros (n) por g de catalizador ($p_{H_2} = 11.5$ bar, $p_{CO} = 2.6$ bar, $p_{CO_2} = 2.4$ bar) a una presión total de 20 bar y a una temperatura de 330°C. El análisis de los productos hidrocarbonados se realizó utilizando GC-FID, y el análisis del gas permanente se hizo por GC-TCD. Se utilizaron métodos químicos de vía húmeda

5 para cuantificar los ácidos totales producidos.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1 mas adelante.

Tabla 1: resultados de la promoción de cromo del catalizador de hierro precipitado

10 que contiene 0.2Na₂O y 0.56Cu por 100 g Fe.

CATALIZADOR	ANC	AMCCN3	AMCCN1	AMCCN4	CACCN
Método de preparación del catalizador	Precipitación inversa	Precipitación inversa	Precipitación inversa	Precipitación inversa	Precipitación continua
Cr cargado (gCr/100g Fe)	0	0.3	0.5	1	0.3
BET área superficial de catalizador calcinado (m ² /g)	27.2	30.6	31.7	33.8	43
BET área superficial de catalizador reducido (m ² /g)	7.6	9.8	12.0	10.1	14.0
% CO + CO ₂ de conversión	36.79	49.12	47.11	47.62	44.00
% CH ₄ de selectividad (C-átomos)	13.93	10.46	10.49	10.99	12.00
C ₂ total (C-átomos)	10.78	10.87	11.36	10.29	11.00
C ₆ total (C-átomos)	6.0	6.2	7.2	7.7	8.2
C ₈ total (C-átomos)	3.1	3.7	4.3	4.5	5.1
C ₂ =/C ₂ -	4.56	6.36	5.81	4.80	4.5
C ₃ =/C ₃ -	12.35	12.03	13.25	11.70	11.8
2-me-penteno/1-hexeno	0.055	0.068	0.067	0.069	0.080
Metil etil cetona (MEK) (C-átomo%)	0.25	0.43	0.48	0.62	0.40
Numero de acido (mgKOH/gH ₂ O)	17.30	15.38	12.81	10.56	4.73
Catalizador gastado					
Total Fe (% en masa)	35.346	64.83	68.8	68.26	66.2
Total carbono/100g Fe	100.9	41.3	32.8	27.32	32.5
Carbono libre/100g Fe	92.3	32.7	24.2	18.7	30.3
Formación de carbono como gC libre/100g Fe. día	13.1	4.7	3.4	2.7	3.2

El cromo cargado (en gCr/100g Fe) se determinó utilizando análisis AA o ICP. Las áreas de superficie BET reportadas para los catalizadores calcinados (tratados por

calor), son los valores del catalizador antes de la reducción. Las selectividades (%CH₄, C₂ total, C₃ total, C₄ total, MEK) están expresados como un porcentaje de la masa del átomo de carbono del CO convertido a productos Fischer-Tropsch. Por lo tanto las relaciones de olefina a parafina están expresadas en términos de masa, así como también la relación de 2-me-penteno/1-hexeno. El numero de acido es una medida de los productos orgánicos ácidos totales solubles en agua, determinada utilizando métodos químicos de vía húmeda.

Discusión

A partir de los valores obtenidos del numero de acido en la tabla 1 es claro que la adición de cromo produjo una formación reducida de ácidos orgánicos en los hidrocarburos y oxigenados de estos formados por el proceso Fischer-Tropsch. Las figuras de porcentaje de conversión de CO + CO₂ muestran que la adición del cromo aumenta la actividad del catalizador de hierro precipitado para convertir CO e H₂ en hidrocarburos y oxigenados de estos. La adición de cromo también produjo una reducción de la concentración de metano formado, y también produjo una reducción de la formación de carbono libre sobre el catalizador precipitado. Las figuras C₂=/C₂- muestran una selectividad aumentada para la formación de por lo menos ciertos compuestos olefínicos con la adición de cromo. Las figuras 2-me-penteno/1-hexeno muestran una concentración aumentada de productos ramificados formados debida a la adición de cromo. Los valores MEK muestran un aumento en la formación de oxigenados formados debido a la adición de cromo. Las figuras de selectividad total C₆ y C₈ muestran una selectividad aumentada en la formación de hidrocarburos pesados y oxigenados de estos debida a la adición de cromo.

REIVINDICACIONES

1. El uso de una fuente de cromo en combinación con un catalizador de hierro precipitado en un proceso Fischer-Tropsch a alta temperatura para convertir CO e H₂ en hidrocarburos y oxigenados posibles de estos, por contacto del CO y el H₂ con una fuente de cromo en combinación con un catalizador de hierro precipitado en una reacción Fischer-Tropsch a alta temperatura.

2. El uso de la reivindicación 1 el cual alcanza por lo menos un resultado seleccionado del grupo que consiste de:

- Reducir la concentración de ácido orgánico en los hidrocarburos y oxigenados de estos formados por el proceso de Fischer-Tropsch;

- Incrementar la actividad del catalizador de hierro precipitado para convertir CO e H₂ en hidrocarburos y oxigenados posibles de estos;

- Reducir la concentración de metano formado por el proceso de Fischer-Tropsch;

- Reducir la formación de carbono libre sobre el catalizador de hierro precipitado;

- Incrementar la concentración de hidrocarburos ramificados y oxigenados posibles de estos formados por el proceso de Fischer-Tropsch;

- Incrementar la concentración de oxigenados de hidrocarburos formados por el proceso de Fischer-Tropsch; e,
- Incrementar la concentración de hidrocarburos C₄₊ y oxigenados posibles de estos formados por el proceso de Fischer-Tropsch.

3. El uso de la reivindicación 2 el cual alcanza por lo menos un resultado seleccionado del grupo que consiste de:

- Reducir la concentración de ácido orgánico en los hidrocarburos y oxigenados de estos formados por el proceso de Fischer-Tropsch;
- Incrementar la actividad del catalizador de hierro precipitado para convertir CO e H₂ en hidrocarburos y oxigenados posibles de estos; y
- Reducir la concentración de metano formado por el proceso de Fischer-Tropsch;

4. El uso de una fuente de cromo en la preparación de un catalizador de hierro precipitado para uso en un proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura para convertir CO e H₂ en hidrocarburos y oxigenados posibles de estos.

5. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la fuente de cromo se incorpora en el catalizador de hierro precipitado.

6. El uso de la reivindicación 5 en donde la concentración de la fuente de cromo en el catalizador de hierro precipitado es desde 0.1gCr/100g Fe hasta 2gCr/100g Fe.

7. El uso de la reivindicación 6 en donde la concentración de la fuente de cromo en el catalizador de hierro precipitado es desde 0.3g/100g Fe hasta 1gCr/100g Fe.

8. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 en donde la fuente de cromo como se incorpora dentro del catalizador precipitado es un óxido de cromo.

9. El uso de la reivindicación 8 en donde el óxido de cromo es Cr_2O_3 .

10. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el catalizador de hierro precipitado es un catalizador de hierro preparado por un proceso que comprende las etapas de:

- Precipitar un producto de hierro en la forma de hierro y/o una composición de hierro a partir de una solución que contiene hierro;
- Adicionar por lo menos un promotor de catálisis antes, durante o subsiguientemente al proceso de precipitación; y
- Someter el producto de hierro precipitado a tratamiento con calor para proporcionar el catalizador con un área de superficie disminuida.

11. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en donde el catalizador de hierro precipitado es un catalizador de hierro precipitado reducido preparado por un proceso que comprende las etapas de:

- Precipitar un producto de hierro en la forma de hierro y/o una composición de hierro a partir de una solución que contiene hierro;

5*

- Adicionar por lo menos un promotor de catalizador antes, durante o subsiguiente al proceso de precipitación;
- 5
- Someter el producto de hierro precipitado a tratamiento con calor para proporcionar el catalizador con un área de superficie disminuida; y
 - Someter el producto de hierro a condiciones de reducción para reducir el producto de hierro a hierro metálico.
- 10
12. El uso de la reivindicación 11 en donde el catalizador de precipitación reducido tiene un área superficial por debajo de 60m^2 por gramo de catalizador.
13. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el
- 15 catalizador de hierro precipitado comprende un producto de hierro precipitado en la forma de hierro y/o una composición de hierro; y por lo menos un catalizador promotor.
14. El uso de la reivindicación 13 en donde el promotor de catalizador comprende
- 20 una fuente de un metal alcalino y/o un metal alcalino-térreo.
15. El uso de la reivindicación 14 en donde el promotor de catalizador comprende un óxido de un metal alcalino o un óxido de un metal alcalino-térreo.
- 25 16. El uso de la reivindicación 15 en donde el óxido del metal alcalino se selecciona del grupo que consiste de Na_2O , K_2O y Cs_2O .

59

17. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura es un proceso de Fischer-Tropsch en dos fases en donde los reactantes y los productos están en una fase gaseosa y el catalizador está en una fase sólida.

5

18. El uso de la reivindicación 17 en donde el proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado.

19. El uso de la reivindicación 18 en donde el reactor de lecho fluidizado es un reactor de lecho fluidizado fijo.

10

20. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el proceso se lleva a cabo a una presión entre 10 y 60 bar (1 a 6 MPa).

21. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el proceso se lleva a cabo en un intervalo de temperatura entre 250°C y 400°C.

15

22. Un proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura en donde el CO y el H₂ se convierten a hidrocarburos y oxigenados posibles de estos por contacto del CO y el H₂ con un catalizador de hierro precipitado en combinación con una fuente de cromo bajo condiciones Fischer-Tropsch a alta temperatura.

20

23. Un catalizador de hierro precipitado adecuado para uso en un proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura que contiene una fuente de cromo desde 0.1gCr/100g Fe hasta 2gCr/100g Fe.

25

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional No.
IB2004/052471

A. CLASIFICACIÓN DE LA MATERIA OBJETO		
IPC 7	C10G2/00	C07C1/04 B01J23/652 B01J37/03
De acuerdo con la clasificación internacional de patentes (IPC) o ambas la clasificación nacional y IPC		
B. CAMPOS BUSCADOS		
Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguida de símbolos de clasificación)		
IPC 7	C10G	C07C B01J
Otra documentación buscada además de la documentación mínima a la extensión que tales documentos están incluidos en los campos buscados		
Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, donde sea practicado, términos de búsqueda usados)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTOS QUE SE CONSIDERAN RELEVANTES		
Categoría	Cita del documento, con indicación donde sea apropiado de los pasajes relevantes	Relevante para la reivindicación No.
X	US 2003/120118 A1 (JUSTIN BETTS MARK ET AL) 28 Junio 2003 (2003-06-28) Parágrafos '00171, '00201; reivindicaciones 1, 3-8	1-8,10, 11,13-23
X	US 4 436 834 A (WRIGHT ET AL) 13 Marzo 1984 (1984-03-13) Columna 3, Línea 50 – Columna 4, Línea 42 Columna 5, Línea 52 – Línea 56 Columna 6, Línea 1 – Línea 4 Columna 7, Línea 18 – Línea 22 Columna 8, Línea 22 – Línea 25; reivindicaciones 1, 8, 9	1-8 10-14, 17-23

☒ Además documentos están listados en la continuación del recuadro C. ☒ Miembros de familia de patentes son listados en anexo	
* Categorías especiales de los documentos citados: "A" Documentos que definen el estado general del arte que no se considere que sea de relevancia particular. "E" Último documento pero publicado en o después de la fecha de radicación internacional. "L" Documento que puede causar dudas sobre la(s) reivindicación(es) o el que se cita para establecer la fecha de publicación de otra cita u otra razón especial (como se especifica). "O" Documentos que se refieren a una divulgación oral, uso, exhibición u otros medios. "P" Documento publicado antes de la fecha de radicación internacional pero mas tarde de la fecha de prioridad reivindicada.	"T" Último documento publicado después de la fecha de radicación internacional o de la fecha prioritaria y que no este en conflicto con la solicitud pero es cita para entender el principio o teoría que subraya la invención "X" Documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse novedosa o no puede ser considerada que involucre un nivel inventivo cuando el documento se toma solo "Y" Documento de relevancia particular; la invención reivindicada no se puede considerar que involucre un nivel inventivo cuando el documento esté combinado con uno o más de otros documentos, tal combinación es obvia para una persona versada en el arte. "A" Miembro de documento de la misma familia de patentes
Fecha al completar realmente la búsqueda internacional 25 Enero 2005	Fecha del correo del informe internacional de búsqueda 01/02/2005
Nombre y Dirección de Correo de la ISA Oficina Europea de Patentes – P.B.5816 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel (+ 31- 70) 340-2040 Tx: 31 651 epo nl, Fax : (+ 31- 70) 340-3016	Oficial autorizado Deuringk, P

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional No.
AB2004/052471

C. (continuación) DOCUMENTOS QUE SE CONSIDERA SON RELEVANTES		
Categoría	Cita del documento, con indicación donde sea apropiado de los pasajes relevantes	Relevante para la reivindicación No.
X	US 4 139 550 A (SEITZER ET AL) 13 Febrero 1979 (1979-02-13) Columna 1, Línea 65 - Columna 2, línea 30; Reivindicaciones 1,3; ejemplo 3	1-8, 10, 11, 13-15, 17-23
X	US 4 686 313 A (BELL ET AL) 11 Agosto 1987 (1987-08-12) Columna 5, Línea 56 - línea 67; Columna 6, Línea 42 - 47; reivindicaciones 1, 5, 6, 8-14, 22	1-6,10, 11,13, 14,17-23
X	US 2 183 145 A (MICHAEL WILHRLM ET AL) 12 Diciembre 1939 (1939-12-12) Columna 3, Línea 12 - Línea 28; reivindicaciones 1, 2; Ejemplo q	1-5,10 11, 13-15, 17-233
X	GB 631 457 A (STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY) 3 Noviembre 1949 (1949-11-03) Página 3, Línea 63 - Línea 73; reivindicaciones 1, 5-8	1-8,10 11, 13-15 17-23
X	US 4 290 924 A (LEACH ET AL) 22 Septiembre 1981 (1981-09-22) Columna 2, Línea 35 - Línea 469, reivindicación 1	4-11, 13-19,23

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL
 Información sobre los miembros de la familia de patentes

Solicitud internacional No.
 /IB2004/052471

Documento patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la Familia de patentes	Fecha de Publicación
US 2003120118 A1	26-08-2003	US 2004167235 A1	26-08-2004
		AT 208103 T	15-10-2001
		AU 712270 B2	04-11-1999
		AU 6310496 A	30-01-1997
		BG 102139 A	31-08-1998
		BR 9608616 A	29-08-1999
		CA 2225615 A1	16-01-1997
		CN 1189147 A,B	29-07-1998
		CZ 9704119 A3	15-07-1998
		DE 69615557 D1	31-10-2001
		DE 69615557 T2	18-04-2002
		DK 835234 T3	21-01-2002
		EP 0835234 A1	15-04-1998
		ES 2162082 T3	16-12-2001
US 2002123591 A1	05-09-2002	WO 9701521 A1	16-01-1997
		HU 9900184 A2	29-11-1999
		JP 11508554 T	27-07-1999
		NO 976108 A	26-02-1998
		NZ 311728 A	28-08-1998
		PL 324315 A1	25-05-1998
		RU 2140897 C1	10-11-1999
		ZA 9605545 A	02-09-1997
US 4436834 A	13-03-1984	NINGUNO	
US 4139550 A	13-02-1979	US 4190556 A	26-02-1980
US 4696313 A	11-08-1987	US 4617288 A	14-10-1986
US 2183145 A	12-12-1939	GB 480090 A	08-08-1936
		GB 473932 A	22-10-1937
GB 631457 A	03-11-1949	NINGUNO	
US 4280924 A	22-09-1981	US 4227024 A	07-10-1980

62

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES

De la
AUTORIDAD DE EVALUACION PRELIMINAR INTERNACIONAL

PCT

NOTIFICACION DEL TRÁMITE DEL INFORME
PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE
PATENTABILIDAD

(PCT Regla 71.1)

PARA:

DM KISCH INC
P O Box 781218
2146 SANDTON
AFRIQUE DU SUD

Fecha de Correo
(día/mes/año)

17.03.2006

Referencia de Radicación del Agente o Solicitante
P27791PC00

NOTIFICACIÓN IMPORTANTE

Solicitud Internacional No.
PCT/IB2004/052471

Fecha de Radicación Internacional (día/mes/año)
18.11.2004

Fecha de prioridad (día/mes/año)
20.11.2003

Solicitante
SASOL TECHNOLOGY (PTY) LIMITED

1. El solicitante por este medio está notificado que esta Autoridad de Examen Preliminar Internacional transmite con el informe preliminar internacional sobre patentabilidad y sus anexos, si los hay establecidos sobre la solicitud internacional.
2. Una copia del informe y sus anexos, si los hay, está siendo transmitido a la oficina internacional para comunicar a todas las oficinas elegidas.
3. Cuando se requiera por cualquiera de las oficinas elegidas, la oficina internacional preparará una traducción al inglés del informe (pero no de los anexos) y transmitirá tal traducción a aquellas oficinas.

4. Advertencias

El solicitante debe entrar la fase nacional antes que cada oficina elegida para ejecutar ciertos actos (radicación, traducciones y pago nacional de impuestos) en los 30 meses desde la fecha de prioridad (o más tarde en algunas oficinas) (Artículo 38 (1)) (ver también las advertencias enviadas por la oficina internacional con la forma PCT/IB/301)

Cuando una traducción de la solicitud internacional debe ser suministrada a una oficina elegida, tal traducción debe contener la traducción de los anexos del informe preliminar internacional sobre patentabilidad. Es responsabilidad del solicitante preparar y suministrar tal traducción directamente a cada oficina elegida concerniente.

Para más detalles sobre los límites de tiempo de aplicabilidad y los requerimientos de las oficinas elegidas, ver el volumen II de la guía PCT para solicitantes.

Se llama la atención del solicitante sobre el Artículo 33 (5), el cual proporciona que los criterios de novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial descritos en el Artículo 33 (2) a (4) sirven meramente para los propósitos de examen preliminar internacional y que "cualquier estado contratante pueda aplicar criterios adicionales o diferentes para el propósito de decidir si, en tal estado, la invención reivindicada es o no patentable" (ver también Artículo 27 (5)). Tales criterios adicionales se pueden relacionar, por ejemplo, para exenciones de patentabilidad, requerimientos para permitir la divulgación, claridad y soporte para las reivindicaciones.

Nombre y Dirección de Correo de la Autoridad de Examen
Preliminar Internacional

Oficina Europea de Patentes - P.B.5818 Pantentisaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. + 31 70 340-2040 Tx: 31651 epo nl
Fax: + 31 70 340-3016

Oficial autorizado

Schmit-Saloudi, N

Tel + 31 70 340-2448

64

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES

PCT

INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD
(Capítulo II del tratado de cooperación de patentes)

(PCT Artículo 36 y Regla 70)

Referencia de Radicación del Agente o Solicitante P27791PC00	PARA UNA POSTERIOR ACCION	Ver la forma PCT/IPEA416
Solicitud Internacional No. PCT/B2004/052471	Fecha de Radicación Internacional (día/mes/año) 18.11.2004	Fecha de prioridad (día/mes/año) 20.11.2003
Clasificación de la patente internacional (IPC o clasificación nacional y IPC INV. C10G2/00 C07B1/04 B01J23/652 B01J37/03		
Solicitante SASOL TECHNOLOGY (PTY) LIMITED		

1. Este informe es el informe del examen preliminar internacional, establecido por la Autoridad del Examen Preliminar Internacional bajo el Artículo 35 y se transmite al solicitante de acuerdo al Artículo 36.

2. Este INFORME consiste de un total de 6 hojas, incluyendo la hoja de la cubierta.

3. Este INFORME también se acompaña con ANEXOS, que comprende.

a. ☒ (Enviar al solicitante y a la oficina internacional) un total de 4 hojas, como sigue:

☒ Las hojas de la descripción, reivindicaciones y/o dibujos que han sido enmendados y que son la base de este informe y/o hojas que contienen rectificaciones autorizadas por esta Autoridad (ver la Regla 70.16 y la Sección 607 de las instrucciones administrativas).

☐ Las hojas que reemplazan las hojas más recientes, pero las cuales esta Autoridad considera tienen una enmienda que va más allá del alcance de la divulgación en la solicitud internacional como se radica, como se indica en el punto 4 del recuadro No. I y el recuadro suplementario.

b. ☐ (Enviar a la Oficina Internacional solamente) un total de (indicar el tipo y número de soportes electrónicos), que contienen una lista de secuencias y/o tablas relacionadas con ellas, en una forma legible en computador solamente, como se indica en el recuadro suplementario relacionado a la lista de secuencias (ver Sección 802 de las instrucciones Administrativa).

4. Este informe contiene Indicaciones relacionadas con los siguientes puntos:

☒ Recuadro No. I Base del informe

☐ Recuadro No. II Prioridad

☐ Recuadro No. III No establecimiento de opinión con respecto a la novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial

☐ Recuadro No. IV Carencia de unidad de invención

☒ Recuadro No. V Declaración razonada bajo el Artículo 35 (2) con respecto a la novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que soportan tal declaración.

☐ Recuadro No. VI Ciertos documentos citados

☐ Recuadro No. VII Ciertos defectos en la solicitud internacional

☒ Recuadro No. VIII Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional.

Fecha de presentación de la demanda 24.06.2005	Fecha al completar este reporte 17.03.2006
Nombre y Dirección de Correo de la Autoridad del examen Preliminar Internacional Oficina Europea de Patentes - P.B.5618 Pantentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. + 31 70 340-2040 Tx: 31051 epo nl Fax: + 31 70 340-3016	Oficial autorizado Deurinck, P Teléfono No. + 31 70 340-24043

Recuadro No. I Bases del Informe

1. Con respecto al idioma, este informe esta basado en la solicitud internacional en el idioma en el cual fue radicado, a menos que se indique otra cosa bajo este punto.
- ☐ Esta Informe esta basado en traducciones desde el idioma original en el siguiente idioma, el cual es el idioma de una traducción suministrada para los propósitos de:
- ☐ Búsqueda Internacional (bajo las reglas 12.3 y 23.1 (b));
- ☐ Publicación de la solicitud internacional (bajo la Regla 12.4);
- ☐ Examen preliminar internacional (bajo las Reglas 55.2 y/o 55.3)

2. Con respecto a los elementos* de la solicitud internacional, este reporte esta basado sobre (hojas de reemplazo que han sido suministradas a la oficina que recibe como respuesta a una invitación bajo el Artículo 14 se refiere en este informe como "originalmente radicadas" y no se anexan a este informe):

Descripción, páginas

1-23

Como originalmente se radico

Reivindicaciones, números

1-20

Radicadas por telefax en 24.06.2005

- ☐ Una lista de secuencias y/o cualquier tabla(s) relacionada(s) – ver el recuadro suplementario relacionado con la lista de secuencias

3. ☐ Las enmiendas han resultado en la cancelación de:

- ☐ La descripción, páginas
- ☐ Las reivindicaciones, Nos.
- ☐ Los dibujos, hojas/figs.
- ☐ La lista de secuencias (especificar):
- ☐ Cualquier tabla(s) relacionada(s) con la lista de secuencias (especificar):

4. ☐ Este informe se ha establecido como si (algo de) las enmiendas anexadas a este informe y listadas abajo no se han hecho, por lo tanto ellas tienen que ser consideradas que van mas allá del alcance de la divulgación como se radico, como se indica en el recuadro suplementario (Regla 70.2 (c))

- ☐ La descripción, páginas
- ☐ Las reivindicaciones, Nos.
- ☐ Los dibujos, hojas/figs.
- ☐ La lista de secuencias (especificar):
- ☐ Cualquier tabla(s) relacionada(s) con la lista de secuencias (especificar):

* Si el ítem 4 aplica algunas o todas de estas hojas se pueden marcar con "reemplazadas"

65

Recuadro No. V Declaración razonada bajo el Artículo 35 (2) con respecto a la novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que soportan tal declaración.

1. Declaración

Novedad (N)	Sí: Reivindicaciones	
	No: Reivindicaciones	1-20
Nivel inventivo (IS)	Sí: Reivindicaciones	
	No: Reivindicaciones	1-20
Aplicabilidad Industrial (IA)	Sí: Reivindicaciones	1-20
	No: Reivindicaciones	

2. Citas y explicaciones (Regla 70.7):

Ver la hoja separada

Recuadro No. VII Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional.

Las siguientes observaciones sobre la claridad de las reivindicaciones, descripción, y dibujos o sobre la pregunta si las reivindicaciones están completamente soportadas por la descripción, se hacen.

Ver hoja separada.

67

Re ítem V

**DECLARACION RAZONADA EN CONSIDERACION CON LA NOVEDAD, NIVEL
INVENTIVO O APLICABILIDAD INDUSTRIAL; CITAS Y EXPLICACIONES QUE
SOPORTAN ESTA DECLARACION.**

Se hace referencia a los siguientes documentos

D1: US 2003/0120118

D2: US 4 436 834

D3: US 4 139 550

D4: US 4 686 313

D5: US 2 183 145

D6: GB 631 457

D7: US 4 290 924

1. Reivindicación independientes:

1.1

La presente solicitud no reúne los criterios del Artículo 33 (1) PCT, porque la materia objeto de las Reivindicaciones independientes 1 y 20 no es nueva en el sentido del Artículo 33 (2) PCT.

El documento D6 divulga el uso de cromo en combinación con un catalizador de hierro precipitado en un proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura por contacto del CO y el H₂ con el catalizador (ver D6: reivindicaciones 1, 7 y 9; pagina 3, línea 63-73) en una reacción de Fischer-Tropsch en dos fases llevada

a cabo en un reactor de lecho fluidizado en donde los reactivos y los productos están en la fase gaseosa y el catalizador en la fase sólida (ver D6: pagina 1, línea 89- pagina 2, línea 44).

Objeciones similares se pueden hacer sobre la novedad basadas en el documento D5 (reivindicaciones 1 y 2; ejemplo) aunque el uso de un lecho fluidizado no se menciona explícitamente en la divulgación de D5, es probable que por lo menos algunos de los procesos de Fischer-Tropsch utilicen un reactor de lecho fluidizado.

1.2

La presente solicitud no reúne los criterios del Artículo 33 (1) PCT, porque la materia objeto de la reivindicación independiente 4 no es novedosa en el sentido del Artículo 33 (2) PCT.

Los documentos D5 y D6 divulgan el uso de cromo en la preparación de un catalizador de hierro precipitado (ver D5: reivindicaciones 1 y 2; pagina 2, líneas 12-28; ver D6: reivindicaciones 5, 7 y 9; pagina 1, línea 89- pagina 2, línea 44 pagina 3, línea 63-73).

2. Reivindicaciones dependientes

Las reivindicaciones dependientes 2, 3, 5-19 no contienen ninguna característica que, en combinación con las características de cualquier reivindicación a la cual ellas hacen referencia, reúnan los requerimientos del PCT respecto de la novedad y/o nivel inventivo, ver los documentos D1 – D7 y los correspondientes pasajes citados en el informe de búsqueda.

Re Ítem VIII

La solicitud no reúne los requerimientos del Artículo 6 PCT, porque las reivindicaciones 1 – 4, 10, 11 y 20 no son claras.

1. Aunque las reivindicaciones 1, 4 y 20 han sido delineadas como reivindicaciones independientes separadas, ellas parecen relacionarse efectivamente con la misma materia objeto. Las reivindicaciones antes mencionadas carecen por lo tanto de concisión y por lo tanto no reúnen los requerimientos del Artículo 6 PCT.
2. El término "*a temperatura alta*" usado en las reivindicaciones 1, 4 y 20 es vago y no claro y deja al lector en la duda sobre el significado de la característica técnica a la cual se refiere, haciendo por lo tanto la definición de la materia objeto de dichas reivindicaciones no clara, Artículo 6 PCT.
3. Las reivindicaciones 2 y 3 intentan definir la materia objeto en términos del resultado a ser alcanzado. Sin embargo, las características técnicas para obtener estos resultados deberían estar claramente establecidas. Estas propiedades deberían ser inherentes a las propiedades del producto obtenido, por lo tanto las Reivindicaciones 2 y 3 son superfluas. Sin embargo, si son necesarias otras características técnicas con el propósito de alcanzar estas propiedades, éstas tienen que ser incluidas en las reivindicaciones 2 y 3.
4. Las reivindicaciones 10 y 11 son reivindicaciones de uso utilizando un catalizador específico. Las reivindicaciones que usan productos

(catalizador) definidas en términos de un proceso de fabricación son admisibles solamente si las reivindicaciones de uso que utilizan los productos como tales llenan los requerimientos de patentabilidad, i.e. que ellos sean nuevos e inventivos. Una reivindicación de uso utilizando un producto no tiene novedad meramente por el hecho que el producto sea producido por medio de un nuevo proceso.

REIVINDICACIONES

1. El uso de una fuente de cromo en combinación con un catalizador de hierro precipitado en un proceso Fischer-Tropsch a alta temperatura para convertir los reactantes en la forma de CO e H_2 a productos en la forma de hidrocarburos y oxigenados posibles de estos, por contacto del CO y el H_2 con la fuente de cromo en combinación con el catalizador de hierro precipitado en una reacción Fischer-Tropsch de dos fases a alta temperatura llevada a cabo en un reactor de lecho fluidizado en donde los reactivos y los productos están en una fase gaseosa y el catalizador esta en una fase sólida.

2. El uso de la reivindicación 1 el cual alcanza por lo menos un resultado seleccionado del grupo que consiste de:

- Reducir la concentración de ácido orgánico en los hidrocarburos y oxigenados de estos formados por el proceso de Fischer-Tropsch;
- Incrementar la actividad del catalizador de hierro precipitado para convertir CO e H_2 en hidrocarburos y oxigenados posibles de estos;
- Reducir la concentración de metano formado por el proceso de Fischer-Tropsch;
- Reducir la formación de carbono libre sobre el catalizador de hierro precipitado;

21

- Incrementar la concentración de hidrocarburos ramificados y oxigenados posibles de estos formados por el proceso de Fischer-Tropsch;
- Incrementar la concentración de oxigenados de hidrocarburos formados por el proceso de Fischer-Tropsch; e,
- Incrementar la concentración de hidrocarburos C_{4+} y oxigenados posibles de estos formados por el proceso de Fischer-Tropsch.

3. El uso de la reivindicación 2 la cual alcanza por lo menos un resultado seleccionado del grupo que consiste de:

- Reducir la concentración de ácido orgánico en los hidrocarburos y oxigenados de estos formados por el proceso de Fischer-Tropsch;
- Incrementar la actividad del catalizador de hierro precipitado para convertir CO e H_2 en hidrocarburos y oxigenados posibles de estos; y
- Reducir la concentración de metano formado por el proceso de Fischer-Tropsch;

4. El uso de una fuente de cromo en la preparación de un catalizador de hierro precipitado para uso en un proceso Fischer-Tropsch a alta temperatura en dos fases para convertir los reactivos en la forma de CO e H_2 en productos en la forma de hidrocarburos y oxigenados posibles de estos, llevando a cabo la reacción de Fischer-Tropsch en un reactor de lecho fluidizado en donde los reactivos y los productos están en fase gaseosa y el catalizador en fase sólida.

23

5. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la fuente de cromo se incorpora en el catalizador de hierro precipitado.
6. El uso de la reivindicación 5 en donde la concentración de la fuente de cromo en el catalizador de hierro precipitado es desde 0.1gCr/100g Fe hasta 2gCr/100g Fe.
7. El uso de la reivindicación 6 en donde la concentración de la fuente de cromo en el catalizador de hierro precipitado es desde 0.3g/100g Fe hasta 1gCr/100g Fe.
12. El uso de la reivindicación 11 en donde el catalizador de precipitación reducido tiene un área superficial por debajo de 60m² por gramo de catalizador.
13. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el catalizador de hierro precipitado comprende un producto de hierro precipitado en la forma de hierro y/o una composición de hierro; y por lo menos un catalizador promotor.
14. El uso de la reivindicación 13 en donde el promotor de catalizador comprend una fuente de un metal alcalino y/o un metal alcalino-térreo.
15. El uso de la reivindicación 14 en donde el promotor de catalizador comprende un óxido de un metal alcalino o un óxido de un metal alcalino-térreo.
16. El uso de la reivindicación 15 en donde el óxido del metal alcalino se selecciona del grupo que consiste de Na₂O, K₂O y Cs₂O.
17. El uso de la reivindicación 1 en donde el reactor del lecho fluidizado es un reactor de lecho fluidizado fijo.

18. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el proceso se lleva a cabo a una presión de 10 a 60 bar (1 a 6 MPa)

19. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el proceso se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo entre 250°C y 400°C

20. Un proceso de Fischer Tropsch a alta temperatura de dos fases, en donde los reactivos en la forma de CO y de H₂ se convierten en productos en la forma de hidrocarburos y oxigenados posibles de éstos, por contacto del CO y el H₂ con un catalizador de hierro precipitado en combinación con una fuente de cromo bajo condiciones Fischer Tropsh de alta temperatura, llevado a cabo en un reactor de lecho fluidizado en donde los reactivos y los productos están en una fase gaseosa y el catalizador en una fase sólida.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACIÓN Y AGILIZACIÓN DEL TRAMITE

PATENTE DE INVENCION ()	MODELO DE UTILIDAD ()	USUARIO ()	RADICADOR ()
-Indicación de que se solicita la concesión de una patente.		()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.		()	()
-Descripción de la invención.		()	()
-Dibujos de ser estos pertinentes.		()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()			
-Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial.		()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.		()	()
-Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.		()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()			
-Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial.		()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.		()	()
-Representación gráfica del Esquema Trazado.		()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()

Firma Responsable:

Fecha:

Maye 19 de 2006.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Red: 02-047894 - 00000-0000
Fax: 020-05-12 13:35:30 Dep. SMO IN/RECREACION
Tel. 11 PATENTES
Ene. 370 FARMACIA
Asesor. 370 INGENIERIA

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE:			
☒ Patente de Invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☐ Capítulo I		☒ Capítulo II	
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: SABOL TECHNOLOGY (PTY) LIMITED Dirección: 1 Sturdee Avenue, Rosebank 2198, Johannesburg, Sudáfrica Nacionalidad o Domicilio: SUDAFRICA Lugar de Constitución: SUDAFRICA Teléfono: 3122600 Fax: 3122410 E-mail: general@cardenasycardenas.com	IDENTIFICACION C.C. ☐ MIT ☐ C.E. ☐ Otro ☒ Cual _____ Número _____	
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DARIO CARDENAS NAVAS Dirección: Carrera 7 No 71-82 Torre B Piso 9 Teléfono: 3122600 Fax: 3122410 E-Mail: general@cardenasycardenas.com	IDENTIFICACION C.C. ☒ MIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ No 17.088.629 TP 1.280	
4 INVENTOR(ES) (72)	Nombre: 1. Tracy Carolyn Bromfield 2. Rania Visagie Dirección: 1. 2 Melrose Place, Gnr. Delfus and Chopin Street SW5, 1911 Vanderbijlpark, Sudáfrica 2. 23 Dorinda Street, 9570 Sasolburg, Sudáfrica Nacionalidad o Domicilio: 1. SUDAFRICA 2. SUDAFRICA		
5 PCT (84) Solicitud Internacional No. <u>PCT/IB2004/082471</u> Fecha <u>Noviembre 18, 2004</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2005/049795 A1</u> Fecha <u>Junio 2, 2005</u>			
6 Título(84): EL USO DE UNA FUENTE DE CROMO CON UN CATALIZADOR PRECIPITADO EN UNA REACCION DE FISCHER-TROPSCH			
7 Clasificación Internacional (81):			
8 Prioridad	(83) País de Origen	(82) Fecha	(81) Nº de Solicitud
☒ SI ☐ NO	SUDAFRICA	Noviembre 20, 2003	20040001

REIVINDICACIONES

1. El uso de una fuente de cromo en combinación con un catalizador de hierro precipitado en un proceso Fischer-Tropsch a alta temperatura para convertir los reactivos en la forma de CO e H₂ a productos en la forma de hidrocarburos y oxigenados posibles de estos, por contacto del CO y el H₂ con la fuente de cromo en combinación con el catalizador de hierro precipitado en una reacción Fischer-Tropsch de dos fases a alta temperatura llevada a cabo en un reactor de lecho fluidizado en donde los reactivos y los productos están en una fase gaseosa y el catalizador está en una fase sólida.

2. El uso de la reivindicación 1 el cual alcanza por lo menos un resultado seleccionado del grupo que consiste de:

- Reducir la concentración de ácido orgánico en los hidrocarburos y oxigenados de estos formados por el proceso de Fischer-Tropsch;
- Incrementar la actividad del catalizador de hierro precipitado para convertir CO e H₂ en hidrocarburos y oxigenados posibles de estos;
- Reducir la concentración de metano formado por el proceso de Fischer-Tropsch;
- Reducir la formación de carbono libre sobre el catalizador de hierro precipitado;

22

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CARDENAS NAVAS DARIO

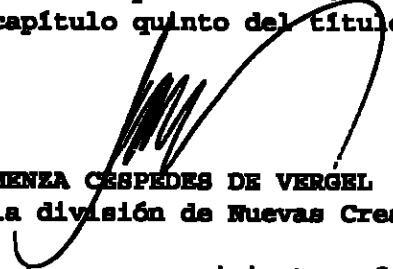
REFERENCIA	Radicación No.	6 47994
	Solicitud internacional	IB2004/052471
	Fecha inicio fase nacional	20/06/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	7741

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene las reivindicaciones completas, particularmente de la ocho (8), a la once (11).
2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.
3. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 24 JUL 2006
adpall